

N° d'ordre : 74

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Edouard FICHET

Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

**Préparation et polyamidification
de quelques p-aminophénylalcanoïques**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 5 Juillet 1954
devant la Commission d'examen**

MM.	M. PRETTRE	Président
	J. COLONGE	} Membres du Jury
	C. MENTZER	

1954

T H E S E S
présentées
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON
pour obtenir
le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par
Edouard FICHET
Ingénieur E.N.S.I.C.
Licencié es-Sciences

---- : ----

Première Thèse

PREPARATION ET POLYAMIDIFICATION
DE QUELQUES P-AMINOPHENYLALCANOÏQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 5 Juillet 1954 devant la Commission d'examen :

MM. M. PRETTRE

Président

J. COLONGE

C. MENTZER

}
}

Membres du Jury

===== : =====



Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs HonorairesMM. VESSIOT
DULACMM. VANEY
MEUNIER
FROMAGEOTMM. LOCQUIN
DE LARAMBERGUEDoyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DOUIN	Botanique
SOLLAUD	Zoologie
DEJARDIN	Physique Générale
EYRAUD	Calcul différentiel et intégral
THIBAUD	Physique atomique
THORAL	Géologie
DOEUVRE	Chimie organique
CORDIER	Physiologie
PRETTRE	Chimie industrielle
KÜHNER	Botanique
COURTY	Chimie-Physique
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie
MALECOT	Mécanique rationnelle
PARIS	Chimie minérale
MENTZER	Chimie biologique
JANIN	Physique
BERNARD	Physique
VIRET	Géologie
MOUSSA	Physique

Maitre de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS

Maitres de Conférences

MM. NIGON	Zoologie	MM. CUEILLERON	Chimie
WAUTIER	Zoologie	BOUTILLIER	Minéralogie
BRACONNIER	Mathématiques		

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY	Astronomie & Phys. Sup.	MM. GAUTHIER J.	Chimie
PIERRON	Chimie	STRIFFLING	Météorologie
GARRIGUES	Botanique	PELLETIER	Géologie
Mme FIASSON	Zoologie	MAZENOT	Géologie
MM. GAUTHIER H.	Géologie	MURET	Botanique
MESNARD	Physique	FIASSON	Zoologie
PENNANEAC'H	Mathématiques	TRANCHAT	Physique

Secrétaire

M. ROUX

A MON MAÎTRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552307_0091

A MES PARENTS

AVANT - PROPOS

.....

Le présent travail a été effectué de 1951 à 1954 au laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon.

Nous ne pourrions l'aborder sans témoigner à notre Maître, Monsieur le Professeur J.COLONGE, notre respectueuse reconnaissance pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il a guidé nos recherches.

Qu'il nous soit également permis de remercier Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre Jury, et Monsieur le Professeur MENTZER qui a bien voulu faire partie de notre Jury.

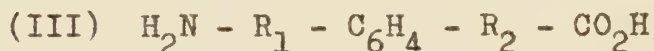
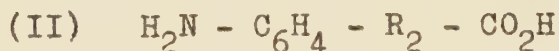
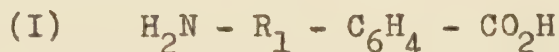
Nous ne saurions oublier d'exprimer tous nos remerciements au Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle a permis la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION

Depuis une trentaine d'années, de nombreux travaux ont été effectués sur les polyamides et d'innombrables brevets ont été pris en ce domaine. On peut remarquer que les monomères employés appartiennent presque exclusivement à la série aliphatique.

Bien que des diamines aromatiques (paraphénylènediamine , benzidine...) et des diacides aromatiques (acides téréphtalique , biphényldicarboxylique...) aient déjà été utilisés dans l'obtention de polymères, on ne trouve point trace dans la littérature de travaux se rapportant à la polyamidification d'amino-acides contenant dans leur formule un noyau benzénique .

Plusieurs types de tels amino-acides sont possibles suivant que les groupements fonctionnels sont juxta- ou extra-nucléaires:



Nous avons limité nos recherches à l'étude de quelques représentants du type (II), le groupe NH_2 étant directement fixé sur le noyau et le radical R_2 représentant une chaîne hydrocarbonée soudée en para du groupe aminé.

D'autre part, on sait qu'en série aliphatique les acides $H_2N.(CH_2)_n.CO_2H$ ne sont pratiquement polycondensables que pour une valeur de n au moins égale à cinq (amino-6 caproïque). Il était intéressant de déterminer dans la série $p-H_2N.C_6H_4.(CH_2)_n.CO_2H$, la valeur de n à partir de laquelle se produit la polyamidification. Il a été déjà établi que l'acide paramino-hexahydrobenzoïque acide non pas aromatique, mais hydroaromatique ou cyclanique, et que l'on peut considérer comme un acide aminé-1-5, se transformait par chauffage en un lactame .(1).

Notre travail comprendra deux parties principales :

- 1) la préparation des amino-acides $p\text{-H}_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{.R.CO}_2\text{H}$ par nitration des acides $\text{C}_6\text{H}_5\text{.R.CO}_2\text{H}$, séparation de l'isomère paranitré et réduction de celui-ci en dérivé aminé correspondant.
- 2) la polyamidification et l'étude des propriétés des polymères obtenus avec , dans certains cas favorables, une étude cinétique de la réaction de polycondensation.

CHAPITRE PREMIER

.....

PREPARATION DES ACIDES $C_6H_5.R.CO_2H$

Comme il n'existe pas de mode opératoire général pour la préparation de ces acides, nous avons utilisé dans chaque cas particulier la méthode qui, partant de produits aisément accessibles, semble donner le meilleur rendement dans le minimum de temps.

I- METHYL-2. PHENYL-3. PROPANOÏQUE $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$

a)-Acide méthyl-2 cinnamique

Cet acide a souvent été préparé par réaction de Perkin (Réaction du benzaldéhyde sur l'anhydride propionique en présence de propionate de sodium). On peut également l'obtenir par oxydation hypochloreuse de la benzylidène-1 méthyl-1 acétone aisément accessible (2)(3)

1).Préparation de la benzylidène-1 méthyl-1 acétone

On utilise le procédé de HARRIES et MULLER (2)

On refroidit à -5° le mélange de :

140 g	benzaldéhyde	1,32 mole
100 g	méthyléthylcétone	1,40 mole

On y fait barboter lentement H Cl sec jusqu'à ce que le mélange initialement incolore, vire au rouge foncé intense. On laisse alors la température du mélange remonter et l'on abandonne pendant 24 heures. Le liquide rouge est lavé par NaOH diluée, puis à l'eau et il est mis à bouillir à reflux avec une solution de 50g de CO_3Na_2 dans 500 cm³ d'eau pendant une heure. Ce traitement a pour but d'éliminer l'HCl retenu par la double liaison. On décante, extrait à l'éther, sèche sur SO_4Na_2 et distille sous vide; on obtient ainsi

112g de cétone éthylénique jaune pâle, $E_{30} = 152^\circ$, $F = 38^\circ$. Rendement 53% par rapport au benzaldéhyde. Ce produit vire au brun-jaune en quelques jours, en dégageant encore une faible odeur d'acide chlorhydrique.

2). Oxydation hypochloreuse.

Elle a déjà été réalisée par BOGGERT et DAVIDSON(3) avec un rendement de 80% en acide éthylénique $F=81-82^\circ$.

Nous opérons de la façon suivante:

On chauffe au bain-marie le mélange de 400 cm³ d'eau de Javel à 50 degrés chlorométriques(soit 0,91 mole de ClO Na) et de 500 cm³ d'eau à 60°. On y introduit, sous agitation, en un seul coup la solution de 40 g de cétone éthylénique (0,25 mole) dans 50 cm³ de méthanol chaud; on chauffe au bain-marie à 70-80° sous agitation jusqu'à la fin du dégagement de CH Cl₃. Le milieu est alors limpide et incolore. L'excès de CH Cl₃ est chassé par chauffage à l'ébullition pendant un quart d'heure. On filtre à chaud pour éliminer quelques traces de produits bruns insolubles, on refroidit le filtrat(le sel de sodium précipite partiellement), neutralise le chlore actif restant par SO₃HNa, puis on déplace l'acide organique par HCl; on obtient ainsi 38 g d'acide méthyl-2 cinnamique, $F = 81-82^\circ$ en accord avec la littérature. Rendement 94%. Cet acide recristallise très facilement dans la ligroïne (60-70°) pour donner la forme $F = 82^\circ$.

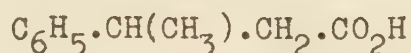
N.B. Il est indispensable de diluer l'eau de Javel pour assurer la complète dissolution du sel de sodium formé et ainsi permettre l'attaque de la cétone. Avec une eau de Javel de titre moins élevé, l'oxydation peut être réussie dans les mêmes conditions; par exemple, à partir de 20g de cétone, 500 cm³ d'eau de Javel à 25° chlorométriques et 500cm³ d'eau, on obtient 18g d'acide $F = 81-82^\circ$, soit un rendement de 89%.

b)- Hydrogénation de l'acide méthyl-2 cinnamique

On traite 20g d'acide méthyl-2 cinnamique, $F = 82^\circ$, par 350 cm³ d'eau, plus la quantité suffisante de potasse(environ 10 g) pour neutraliser l'acide. La suspension froide du sel de potassium est hydrogénée à froid, sous la pression atmosphérique, en présence de 5 g de nickel Raney. La quantité théorique d'hydrogène (2,8 litres) est absorbée en une heure. Après filtration du nickel, le liquide limpide et incolore est acidifié par HCl. Le méthyl-2 phényl-3 propanoïque précipite, partie sous forme d'huile incolore, partie

sous forme d'une masse visqueuse blanche opaque. Par un repos de deux à trois jours à la température ordinaire, on obtient 19g de produit F = 37°, en accord avec la littérature (4). Rendement 94%.

II - PHENYL-3 BUTANOÏQUE



a)-Acide méthyl-3 cinnamique.

La condensation acétophénone-halogénoacétate d'éthyle a déjà été réalisée suivant des modes opératoires variés. Les rendements en ester varient aussi suivant les auteurs(5)(6)(7)(8). Nous avons opéré de la façon suivante:

La réaction de Reformatsky est effectuée sur

120g	d'acétophénone	1 mole
24g	de magnésium	1 mole
136g	de chloracétate d'éthyle	1,1 mole

dans un mélange de 100 cm³ de benzène plus 300 cm³ d'éther. Le magnésium est à peu près entièrement attaqué en deux heures. On hydrolyse sur 40 cm³ de SO₄H₂ dilués dans un litre d'eau. La couche organique est décantée, lavée à SO₄H₂ dilué, à l'eau, à CO₃HNa, à l'eau et séchée sur SO₄Na₂; les solvants sont éliminés. A l'hydroxyester brut obtenu on ajoute 1g d'iode et 50 cm³ de benzène, et l'on distille lentement au bain d'huile dans un ballon de Würtz; on recueille 9 cm³ d'eau.

Le liquide noir obtenu après déshydratation est lavé avec une solution de SO₃HNa, puis à l'eau, séché sur SO₄Na₂, et distillé sous un bon vide. On obtient après une fraction contenant l'acétophénone n'ayant pas réagi, 97 g d'un liquide rosé E₆ = 135-145° et une importante quantité de résines. Rendement 51%.

b)-Saponification et hydrogénation.

On chauffe à reflux pendant une heure le mélange suivant:

méthyl-3 cinnamate d'éthyle	97 g
potasse en plaques	40 g
alcool	450 cm ³

Puis l'alcool est chassé au bain-marie sous vide, le savon de potassium insoluble précipite vers la fin de l'élimina-

tion, gênant ainsi l'ébullition. On reprend par un peu d'eau et chasse les dernières traces d'alcool sous vide. On dilue à 500 cm³, refroidit, neutralise par HCl concentré. L'acide éthylénique (ou plus exactement le mélange des isomères) brut est essoré, lavé à l'eau; il est jaunâtre et fond vers 88-91°. On l'utilise tel quel pour l'hydrogénation:

Il est dissous dans 400 cm³ d'eau chaude en présence de la quantité suffisante de potasse (environ 30g) pour donner une solution trouble et rougeâtre. On hydrogène à chaud, sous la pression ordinaire, en présence de 10g de nickel Raney. On absorbe en trois heures 8 litres d'hydrogène (quantité théoriquement absorbable 11,5 litres). Après filtration du nickel, on précipite l'acide par HCl; on l'obtient partie sous forme liquide limpide, partie sous forme visqueuse opaque, cette dernière forme semblant pratiquement insoluble dans l'éther ou le benzène. Le mélange des deux formes après lavage et séchage a été distillé sous un bon vide; on obtient 42g d'un liquide incolore et visqueux $E_6 = 158-160^\circ$, qui n'a pas cristallisé à la température ordinaire (la littérature (9) indique $F = 39-40^\circ$) ainsi qu'un important résidu. Rendement global 50%, calculé à partir de l'ester éthylénique. Le poids moléculaire a été vérifié par dosage de la fonction acide, on trouve 170, Théorie 164. Une impureté doit gêner la cristallisation.

III - PHENYL-4 BUTANOÏQUE $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

a) - Acide benzoyl-3 propionique

On le prépare suivant le procédé indiqué par Synthèses Organiques (10) à partir de :

68g	d'anhydride succinique
400cm ³	de benzène
200g	de chlorure d'aluminium

On obtient 108g d'acide benzoyl-3 propionique $F = 109^\circ$ (le produit pur fond à 115-116°) Rendement 89%. Un dosage acidimétrique donne pour PM la valeur 189 Théorie 178. Cet acide est utilisé tel quel pour l'opération suivante.

b) - La réduction de l'acide cétonique par la méthode de Clemmensen a déjà été décrite dans la littérature (11). La réduction par l'hydrazine suivant la méthode de HUANG et MINLON (12)

offre l'avantage de la rapidité et de pouvoir être effectuée sur une plus grosse quantité de matière

Mode opératoire: On fait bouillir à reflux pendant 90 minutes, dans un ballon de deux litres, le mélange suivant:

- | | |
|--------------------------------------|---------------------|
| - acide benzoyl-3 propionique F=109° | 134 g |
| - hydrate d'hydrazine à 92% | 105 cm ³ |
| - diéthylène glycol technique | 800 cm ³ |
| - potasse en pastilles | 154 g |

Puis on chasse par ébullition le liquide jusqu'à ce que la température du milieu atteigne 195°. On met alors le mélange à bouillir à reflux pendant trois heures et demie. Après refroidissement, on dilue par un litre d'eau et neutralise par HCl en présence de papier au rouge Congo. L'acide précipité est essoré et le filtrat est extrait par 500 cm³ d'éther; la fraction étherée et l'acide sont réunis; la solution obtenue est lavée à l'eau, décantée, traitée au charbon actif, séchée sur SO₄Na₂. Après élimination de l'éther, on distille le produit sous vide; on obtient 90g de phényl-4 butanoïque blanc E₂= 133-137°, F=46-47° (le produit pur fond à 51°). Rendement 73%. Le dosage de la fonction acide donne: PM trouvé 170, calculé 164.

IV - METHYL-2 PHENYL-3 BUTANOÏQUE $C_6H_5.CH(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$

Il est obtenu par hydrogénation de l'acide cinnamique substitué correspondant.

a). Condensation acétophénone- α -bromopropionate d'éthyle suivie d'une deshydratation.

Comme dans le cas de la condensation acétophénone-chloracétate d'éthyle, les modes opératoires et les rendements sont très divers suivant les auteurs(13)(14)(15)(16)(17)(18)(19).

Mode opératoire: la réaction de Reformatsky est effectuée sur:

- | | |
|--|--------|
| - 120g d'acétophénone | 1 mole |
| - 182g d' α -bromopropionate d'éthyle | 1 mole |
| - 24g de magnésium | 1 mole |

dans un mélange de 100 cm³ de benzène et de 250 cm³ d'éther. A la fin de la réaction, il reste 2 à 3g de magnésium inattaqués. Après l'hydrolyse et les traitements habituels, on chasse les solvants sous vide au bain-marié.

On déshydrate par l'iode. A cet effet, on ajoute à l'hydroxyester brut 1g d'iode et 50 cm³ de benzène et l'on distille l'eau formée, le chauffage étant assuré par un bain d'huile dont la température est portée jusqu'à 180° en fin d'opération; on recueille 13 cm³ d'eau. Le liquide brun-noir obtenu est lavé au bisulfite, puis à l'eau, séché et distillé sous un bon vide; on obtient:

- 53 g E₃ < 110° acétophénone n'ayant pas réagi
- 80 g E₃ = 110-115° ester éthylénique
- 10 g E₃ = 115-130°

il reste une masse importante de résines noires. L'ester éthylénique est fortement coloré en jaune; Rendement 40% par rapport à l'acétophénone.

b)-Saponification du diméthyl-2.3 cinnamate d'éthyle.

Von BRAUN(14) a signalé que cet ester se coupait en acétophénone et acide propionique quand on le saponifiait par la potasse.

On fait bouillir un quart d'heure à reflux:

- 80g de diméthyl-2.3 cinnamate d'éthyle
- 32g de potasse en plaques
- 400cm³ d'alcool

On chasse l'alcool au bain-marie sous vide jusqu'à siccité. La masse noire est reprise par 300 à 400 cm³ d'eau. La solution noire obtenue est acidifiée par HCl concentré. L'acide éthylénique précipite sous forme d'une huile rouge; on extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO₄Na₂ et chasse l'éther; on obtient 62g d'acide brut coloré en rouge, soit un rendement de saponification de 90%. Par distillation sous vide, on obtient 53g, E₆ = 157-158° et 6g de résines, soit un rendement de 76% en acide diméthyl-2.3 cinnamique. Cet acide se présente sous la forme d'une huile visqueuse colorée en jaune par des impuretés.

c)-Hydrogénation de l'acide diméthyl-2.3 cinnamique.

L'ester éthylique a été hydrogéné, soit sur platine avec un rendement quantitatif(14) soit sur nickel Raney avec un rendement de 80% (18). Le sel de potassium a été hydrogéné par KLOETZEL (15) avec un rendement de 95%, mais par PLATTNER(16) sur nickel Raney avec un rendement de 38%.

Partie expérimentale: on hydrogène à froid, sous la pression ordi-

naire 32g d'acide diméthyl-2.3 cinnamique neutralisés par la quantité suffisante de potasse (environ 12g) en présence de 7g de nickel Raney (volume de la solution 400 cm³). La solution jaune trouble est préalablement purifiée par traitement au charbon actif qui donne une solution jaune pâle limpide. On absorbe 3,4 litres d'hydrogène en 2,5 heures (Théorie 4 litres). Après avoir filtré le nickel, la solution limpide et incolore est acidifiée par HCl, l'acide précipite sous forme visqueuse. On abandonne pendant 24 heures, on essore, lave et sèche sous vide sulfurique; on obtient 28 g d'acide F = 105° (Littérature 131-132°); rendement d'hydrogénation 87%. Cet acide sera utilisé tel quel.

V - METHYL-3 PHENYL 3-BUTANOIQUE $C_6H_5.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$

a) - Condensation oxyde de mésityle-benzène.

On emploie le mode opératoire utilisé par HOFFMANN(20) et CHAMBARD(21):

A un mélange bien agité et refroidi de 450 cm³ de benzène et de 200 g de chlorure d'aluminium, on ajoute, goutte à goutte, 100g d'oxyde de mésityle de telle sorte que la température du milieu se maintienne à 10°. On agite encore pendant deux heures à 15° et laisse reposer deux heures à 15°. Après hydrolyse sur glace chlorhydrique et les traitements habituels, on recueille à la distillation 141g de méthyl-4 phényl-4 pentanone-2 $E_{20} = 125-127^\circ$, incolore mais jaunissant rapidement en quelques jours. Rendement 78%.

b) - Oxydation hypochloreuse.

Elle a déjà été réalisée à froid avec des rendements compris entre 84 et 98% (21)(22)(23). En opérant à chaud, le temps d'oxydation(25-30 heures) est réduit à 2-3 heures:

On chauffe au bain-marie à 70° un mélange de 200 cm³ d'eau de Javel à 50° chlorométriques (0,46 mole) et de 200 cm³ d'eau. (L'eau introduite est nécessaire pour dissoudre le sel de sodium formé et ainsi permettre à la réaction de continuer). On y ajoute sous vigoureuse agitation, en un seul coup, 22g de méthyl-4 phényl-4 pentanone-2 (0,125 mole). La réaction démarre vers 80-90°; on maintient le chauffage et l'agitation jusqu'à obtention d'un milieu limpide. On termine par une ébullition d'un quart d'heure, filtre à chaud, refroidit, neutralise par SO_3HNa , puis acidifie par HCl. L'acide précipite sous la forme d'une huile cristallisant rapidement, on obtient ainsi 18g F=55°. Rendement 81%.

VI - PHENYL-4 PENTANOÏQUE $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

On le prépare suivant la méthode de COLONGE et GRIMAUD(24) par condensation de l'allylacétate d'éthyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

a) - Phényl-4 pentanoate d'éthyle .

Dans un ballon d'un litre à trois tubulures latérales, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'une gaine thermométrique et d'une boule à brome, on met 100g de chlorure d'aluminium(0,75 mole), puis 260cm³ de benzène; on y fait couler, goutte à goutte, 77g d'allylacétate d'éthyle (0,6 mole) de manière que la température du milieu ne dépasse pas 30-35°. L'addition terminée, on agite encore pendant une heure, laisse reposer pendant deux heures, hydrolyse sur glace + HCl. On décante la couche benzénique, extrait au benzène la couche aqueuse, lave à l'eau, sèche sur SO₄ Na₂, chasse le benzène et distille sous vide; on obtient ainsi 85g de phényl-4 pentanoate d'éthyle, E₄ = 107-109°. Rendement 69%.

b) - Phényl-4 pentanoïque

On fait bouillir à reflux pendant une demi-heure le mélange suivant:

- phényl-4 pentanoate d'éthyle	85 g
- potasse en plaques	32 g
- alcool	450 cm ³

On chasse ensuite l'alcool au bain-marie sous vide jusqu'à siccité, reprend par l'eau, précipite l'acide par HCl concentré, décante, extrait au benzène la couche aqueuse, lave à l'eau, sèche sur SO₄Na₂ et chasse le benzène. Par distillation sous vide on obtient 63g de phényl-4 pentanoïque, E₄ = 149-151°. Rendement 86%.

VII - PHENYL-5 PENTANOÏQUE $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Une préparation pratique de cet acide a été donnée par PLATI, STRAIN et WARREN(25). C'est celle que nous employons avec quelques modifications de détail.

a) - Obtention de la cinnamalacétone.

Dans un poudrier d'un litre, on agite pendant 18 heures

à froid le mélange suivant:

- aldéhyde cinnamique fraîchement distillé	10 g
- acétone	25 cm ³
- soude concentrée	8 cm ³
- eau	750 cm ³

Le précipité jaune obtenu est filtré et lavé à l'eau sur büchner; il sera utilisé tel quel pour l'étape suivante.

b)-Acide cinnamalacétique.

Dans un ballon de deux litres à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur et d'une gaine thermométrique, on introduit 280cm³ d'extrait de Javel à 50° chlorométriques (0,62 mole), plus 200 cm³ d'eau; le tout est porté à 25-30°. Puis, sous agitation on introduit la cinnamalacétone (provenant de 40gr d'aldéhyde cinnamique = 0,33 mole) dissoute dans 200 cm³ d'alcool méthylique chaud. La cinnamalacétone ainsi bien dispersée est attaquée rapidement; la température monte à 60-65° pendant que le chloroforme se dégage. Quand la température baisse, on ajoute de nouveau 280 cm³ d'extrait de Javel, plus 200 cm³ d'eau et termine la réaction par un chauffage au bain-marie à 70-80°. Le dégagement de chloroforme étant terminé, on verse la suspension obtenue dans deux litres d'eau bouillante, le cinnamalacétate de sodium se dissout. Une impureté orange insoluble est éliminée par filtration à chaud. On laisse refroidir, neutralise le chlore actif restant par une solution de bisulfite, puis acidifie par HCl concentré. L'acide cinnamalacétique est essoré, lavé, séché à l'étuve à 50-60°. On obtient ainsi 39g, F=166° à peu près blanc. On le purifie par recristallisation dans 150cm³ d'alcool; on recueille ainsi 34g d'acide cinnamalacétique pur bien cristallisé, F= 168° (PM trouvé 174, calculé 174). Rendement global par rapport à l'aldéhyde cinnamique 64%.

c)-Phényl-5 pentanoïque.

On dissout 20g d'acide cinnamalacétique F=168° dans 350 cm³ d'eau bouillante additionnés de la quantité suffisante de potasse (environ 8g) pour neutraliser l'acide, le sel de potassium étant peu soluble à froid. L'hydrogénation est effectuée à 70-80° sous la pression ordinaire en présence de 4g de nickel Raney. La quantité théorique d'hydrogène (5 litres) est rapidement absorbée en une heure. Le phényl-5 pentanoate de potassium étant soluble à froid, on laisse refroidir, filtre le nickel Raney et précipite l'acide organique par HCl concentré. On obtient 20g de phényl-5 pentanoïque, F = 60° ne nécessitant pas de purification ultérieure. Rendement quantitatif.

VIII- METHYL-2 PHENYL-4 BUTANOÏQUE $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$

Deux méthodes ont été utilisées pour la préparation de cet acide:

- a) condensation du benzène sur l'anhydride pyrotartrique (ou méthylsuccinique), l'acide cétonique obtenu étant ensuite réduit en acide saturé (26)(27).
- b) la synthèse malonique (28)(29)(30)(31).
Nous avons opté pour ce dernier procédé.

a)-préparation du phényléthylmalonate d'éthyle.

On utilise les quantités suivantes de réactifs:

- sodium	23g	1 mole
- alcool absolu	500 cm ³	
- malonate d'éthyle	160 g	1 mole
- bromure de phényléthyle	185 g	1 mole

A la distillation du produit final on obtient:

- 65 g	E ₂₅ = 95 - 100°	malonate d'éthyle
- 151 g	E ₂₅ = 191- 195°	Rendement 57%
- 20 g	résidus	

b)-Méthyl (phényléthyl) malonate d'éthyle

Réactifs:

- sodium	16 g	0,7 mole
- alcool absolu	400 cm ³	
- (phényléthyl)malonate d'éthyle	151 g	0,57 mole
- iodure de méthyle	100 g	0,7 mole

Après les traitements habituels, on obtient à la distillation:

- 10 g	E ₂₇ = 192-195°	, fraction rejetée
- 111 g	E ₂₇ = 195-196°	, Rendement 70%

et quelques grammes de résidus

c)-Saponification du diester.

Elle est effectuée au moyen de potasse alcoolique. On fait bouillir à reflux pendant une demi-heure les quantités suivantes de réactifs :

méthyl(phényléthyl)malonate d'éthyle	111 g
potasse en plaques	65 g
alcool	300 cm ³

Puis on chasse l'alcool au bain-marie sous vide jusqu'à siccité. On reprend par l'eau; la liqueur limpide est acidulée par HCl concentré. Le diacide précipité est filtré sur büchner, lavé à l'eau, séché à l'étuve à 80-90°; on obtient ainsi 85 g d'une poudre blanche, F = 170-171° (point de fusion instantané, la décarboxylation commence vers 160-165°). La littérature, quand elle mentionne le point de fusion de ce corps, indique 150°(29) et 160°(28). Rendement 96%.

d)-Décarboxylation.

Le diacide (85g) est chauffé au bain d'huile vers 180°, sous un vide de l'ordre de 10cm. Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le milieu se liquéfie et on peut abaisser la température de décarboxylation vers 140-150°; on termine par un court chauffage à 185°. Le liquide jaune clair limpide obtenu est distillé sous vide, on obtient :

- 1) quelques cm³, E₆ < 165°
- 2) 64g de méthyl-2 phényl-4 butanoïque E₆=165-166°
- 3) quelques cm³ de résidus bruns

Rendement de décarboxylation 94%.

IX - ACIDE p-PHENYLBENZOÏQUE $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}.$

Selon la littérature, on peut le préparer par oxydation de la p-phénylacétophénone (32)(33)(34)(35)(36) ou du p-phénylbenzaldéhyde. Si la préparation de la p-phénylacétophénone se fait facilement et avec un rendement de 84% en produit, F = 120° par la méthode de DRAKE et BRONITSKY (37) (Action de l'anhydride acétique sur le bi-phényle en présence d'Al Cl₃ en milieu sulfocarbonique), par contre son oxydation permanganique conduit souvent à des mélanges de composés acides. D'autre part l'oxydation hypochloreuse est rendue difficile par la faible solubilité du sel de sodium de l'acide p-phénylbenzoïque. Il a été finalement reconnu plus avantageux de passer par l'intermédiaire de l'aldéhyde p-phénylbenzoïque dont la préparation est plus délicate, mais dont l'oxydation aisée conduit à un produit très pur. Le mode opératoire de D.H.HEY (38) a été utilisé sur de plus grandes quantités de réactifs que celles indiquées par son auteur.

a) -Aldéhyde p-phénylbenzoïque.

Dans un ballon de deux litres à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant et chauffé par un bain-marie, on introduit les quantités suivantes de réactifs :

biphényle	150g	0,97 mole
benzène	600cm ³	
chlorure d'aluminium	250g	1,87 mole
chlorure cuivreux	30g	

Le bain-marie étant maintenu à une température de 35-40°, sans jamais dépasser 40° sous peine d'augmenter le rendement en résines, on introduit sous vigoureuse agitation le mélange d'HCl sec et de CO sec. Durant six heures, on fait barboter le mélange de ces deux gaz de telle manière qu'on fasse passer dans le milieu réactionnel environ trois fois la quantité théorique de CO. L'absorption peut être interrompue sans inconvénient en cours d'opération. On laisse reposer pendant 14 heures à la température de la salle; puis hydrolyse sur glace et HCl concentré. On décante, filtre sur laine de verre, lave à l'eau, chasse le benzène au bain-marie sous vide et distille le résidu dans un ballon Vigreux; on obtient ainsi:

24 g	liquide à odeur d'aldéhyde benzoïque	$E_{15} = 90-142^\circ$
8 g	liquide et solide	$E_4 = 100-150^\circ$
135 g	aldéhyde p-phénylbenzoïque	$E_4 = 155-165^\circ$
17 g	résines	

On redistille l'aldéhyde et l'on obtient alors 130 g d'un produit blanc, $E_4 = 155^\circ$, $F = 57^\circ$; Rendement 73,5%.

b) -Oxydation permanganique.

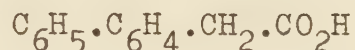
Dans un ballon de deux litres on fait bouillir à reflux le mélange de :

15 g de carbonate de soude dissous dans 300 cm³ d'eau
30 g de p-phénylbenzaldéhyde ($F=57^\circ$).

L'oxydation est assurée en ajoutant, par petites portions, 30 g de MnO_4K dissous dans un litre d'eau. Ce volume est nécessaire pour maintenir en solution à chaud les sels alcalins formés. L'oxydation terminée, on filtre à chaud le MnO_2 et précipite l'acide p-phénylbenzoïque par HCl concentré. L'acide est essoré, lavé et séché à l'étuve. On fait ainsi trois opérations identiques. L'acide sec est dissous dans 1,5 litre d'alcool bouillant, on recueille

à froid un premier jet de 77 g F = 229° (PM trouvé 200, calculé 198). Par évaporation de la liqueur mère, on obtient un deuxième jet de 8g F = 229°. Le poids total est donc de 85 g d'acide F = 229°, soit un rendement de 87%.

X - ACIDE p-BIPHENYLYLACETIQUE



Trois méthodes semblent pouvoir donner accès à l'acide biphénylylacétique de manière rentable. BLICKE et NATHANIEL (39) condensent le biphényle sur le chlorure d'éthyloxyale en présence de Cl_3Al et en milieu sulfocarbonique. L'acide cétonique obtenu est réduit en acide saturé. SCHWENK et PAPA (40) appliquent la réaction de Willgerodt et Scholtz à la p-phénylacétophénone au moyen de soufre et de morpholine. Enfin un brevet allemand (41) préconique la synthèse de cet acide par l'intermédiaire du p-chlorométhylbiphényle. Nous avons utilisé cette dernière méthode, mais le dérivé chlorométhylé étant produit seulement avec un rendement de 20% (42) à partir du biphényle, nous avons pensé améliorer ce derhien en fabriquant le dérivé bromométhylé. En effet KUBISZECK et NEUGEBAUER (43) ont pu, grâce à une technique mise au point par eux, obtenir d'excellents rendements de bromométhylation du naphtalène et de quelques autres hydrocarbures.

a)- P-bromométhylbiphényle.

On s'inspire de la méthode de bromométhylation des carbures donnée par KUBISZECK et NEUGEBAUER(43):

Dans un ballon d'un litre à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, chauffé au bain d'huile à 100°, on introduit les quantités suivantes de réactifs:

biphényle	72 g	0,47 mole
trioxyméthylène	16 g	0,53 mole
bromure de sodium anhydre	62 g	0,60 mole
acide acétique	20 cm ³	

La masse réactionnelle étant fondue, on agite vigoureusement et on introduit goutte à goutte un mélange de 84 g d'acide sulfurique concentré et de 40 cm³ d'acide acétique. L'addition est effectuée en deux heures. On continue à chauffer le mélange sous vigoureuse agitation, à 95-100°, pendant encore 3-4 heures. On reprend alors par 200 cm³ de benzène et verse dans un litre d'eau, décante, lave par une solution de CO_3HNa , puis à l'eau et chasse le benzène au bain-marie sous vide. La masse résiduelle est distillée sous pression réduite; on obtient :

-portion contenant le biphényle 14g E_{18} = 130-160°
 -p.bromométhylbiphényle brut 67g E_2 = 145-150°, F=76°
 -résidus 20g

Le produit F = 76° est dissous dans 400cm³ d'alcool chaud, par refroidissement on obtient 41g de p-bromométhylbiphényle pur, F = 84°; rendement 35,5%. Par concentration de la liqueur mère, il est impossible d'obtenir un deuxième jet.

Analyse: Br % calculé 32,4 ; trouvé 32,1.

Ce produit a été déjà préparé par bromuration du p-méthylbiphényle (44); on indique comme constantes F = 82° et E_{10} = 130-140°.

b)- P-cyanométhylbiphényle .

Dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant et d'une boule à brome, on dissout à chaud 25g de p-bromométhylbiphényle (0,1 mole) dans 200 cm³ d'alcool. On y verse alors une solution de 6g de cyanure de sodium (0,12 mole) dissous dans 15 cm³ d'eau. Après homogénéisation, on refroidit le ballon à la glacière, on isole ainsi 12g de p-cyanométhylbiphényle à peu près pur, F = 93-95°. Rendement 60%.

c)- Acide p-biphénylylacétique.

Dans un ballon d'un litre, on fait bouillir à reflux pendant une demi-heure:

p-cyanométhylbiphényle F = 93-95°	18 g
acide sulfurique concentré	100 cm ³
eau	100 cm ³

La couche supérieure constituée par le nitrile fondu se solidifie peu à peu. La réaction terminée, on verse le tout dans 300 cm³ d'eau froide; l'acide p-biphénylylacétique est essoré, lavé à l'eau, séché à l'étuve. On obtient ainsi 19 g d'acide F = 163°. Rendement 96% en produit à peu près pur (PM calculé 212, trouvé 216).

L'oxydation hypochloreuse du p-acétyldiphénylméthane devrait conduire rapidement à l'acide p-benzylbenzoïque (ou à l'acide p-benzoylbenzoïque, car le groupement méthylène semble facilement oxydable). Malheureusement, l'acétylation du diphénylméthane par le chlorure d'acétylène, en présence de chlorure d'aluminium, s'effectue avec un rendement médiocre, inférieur à 21% (45). L'oxydation acétochromique de la p-méthylbenzophénone, conduisant à l'acide p-benzoylbenzoïque que l'on réduit en acide p-benzylbenzoïque a donné des résultats satisfaisants.

a) -Essai de préparation du p-acétyldiphénylméthane.

Réactifs:

diphénylméthane	66 g
sulfure de carbone	300 cm ³
chlorure d'aluminium	120 g
anhydride acétique	43 g

La solution sulfocarbonique de diphénylméthane est refroidie à 5° en présence du Cl_3Al . L'anhydride acétique est ajouté, goutte à goutte, à cette température. On agite encore pendant une heure, après l'addition. Après l'hydrolyse sur glace et acide chlorhydrique et les traitements habituels, on recueille à la distillation 5 g de liquide, $E_4 = 162-165^\circ$; Rendement 6,5%. On obtient surtout une grande quantité de goudrons.

La semicarbazone non signalée dans la littérature fond à $213-214^\circ$ après une recristallisation dans l'alcool.

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}_3$

calculé N% 15,73; trouvé 15,68

b) -Oxydation de la p-méthylbenzophénone.

On utilise le mode opératoire de WERTHEIM(46).

Dans un ballon d'un litre, on chauffe à reflux 200 cm³ d'acide acétique et 47g de p-méthylbenzophénone $F=56-57^\circ$; puis, par la boule à brome on introduit, goutte à goutte, le mélange suivant:

- anhydride chromique	63 g
- eau	50 cm ³
- acide acétique	200 cm ³
- acide sulfurique	25 cm ³

de manière que le milieu réactionnel reste coloré en vert; on laisse bouillir pendant une demi-heure après l'addition. Après refroidissement, on dilue le tout dans deux litres

d'eau; le précipité volumineux est essoré sur un grand büchner. Pour éliminer l'oxyde de chrome et les impuretés non acides, on traite le précipité par 1,5 litre d'eau bouillante en présence de potasse, filtre à chaud et purifie par le charbon actif; la solution jaune limpide est acidifiée par HCl concentré. On obtient ainsi 30 g d'acide F = 196-197°. Rendement 55 %.

c)-Réduction de l'acide p-benzoylbenzoïque .

La méthode de HUANG et MINLON(12) permet d'atteindre un excellent rendement:

Réactifs:

acide p-benzoylbenzoïque	30 g
hydrate d'hydrazine à 93%	25 cm ³
potasse en plaques	30 g
diéthylène glycol	200 cm ³

Le mélange des réactifs est chauffé à reflux pendant une heure et demie. Puis on évapore le liquide jusqu'à ce que la température du milieu atteigne 210°. On fait alors bouillir à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, on dilue avec 500 cm³ d'eau et acidule par HCl concentré. On obtient ainsi 25g d'acide p-benzylbenzoïque F = 159-160°. Rendement 89%.

CHAPITRE II

.....

NITRATION DES ACIDES $C_6H_5.R.CO_2H$

On ne trouve pas dans la littérature de mode opératoire général permettant d'effectuer la mononitration des acides de formule $C_6H_5.R.CO_2H$ (où R représente une chaîne hydrocarbonée). Chaque cas envisagé y est traité de manière particulière et on trouve une grande diversité dans les températures de réaction et les densités des acides nitriques utilisés.

Le noyau benzenique étant substitué par une chaîne $-R.CO_2H$, la nitration directe doit fournir le plus souvent un mélange des isomères o- et p-nitrés. L'isomère para dans tous les cas déjà étudiés, possède la plus faible solubilité et le point de fusion le plus élevé. Nous avons cherché à employer une méthode uniforme de nitration.

MODE OPERATOIRE GENERAL

1)-Nitration

Dans un ballon d'un litre à deux tubulures latérales, muni d'un agitateur et d'une gaine thermométrique, on introduit 200 cm³ d'acide nitrique (densité comprise entre 1,40 et 1,42) que l'on refroidit à 5° (mélange glace-eau); on ajoute, sous agitation, environ 0,25 mole de l'acide $C_6H_5.R.CO_2H$. Le milieu réactionnel est alors rouge et trouble. On laisse remonter la température sous agitation, elle atteint un maximum voisin de 35° (température de la salle; environ 20°). A ce moment la masse réactionnelle est généralement constituée par un liquide orangé limpide. Quand la température redescend, et si le point de fusion du dérivé paranitré est supérieur à 120°, on observe une précipitation partielle d'acide nitré dans le milieu. On laisse reposer cinq à six heures à 20°. La solution nitrique est alors hydrolysée sur glace pilée. Il y a généralement formation d'une pâte jaune pâle, opaque et visqueuse, qui se solidifie en un temps plus ou moins long (un quart d'heure

à deux jours). Ce solide est broyé, lavé à l'eau, essoré sur bûchner et séché sous vide sulfurique jusqu'à poids constant.

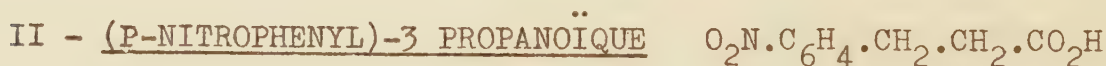
2)-Séparation de l'isomère para.

L'isomère p-nitré s'est toujours révélé comme le constituant le moins soluble et le moins fusible du mélange obtenu. Dans la grande majorité des cas, on a pu appliquer une méthode de séparation uniforme fournissant l'isomère para pur. L'isolement du dérivé ortho-nitré n'a pas été entrepris:

Le produit brut généralement coloré en jaune pâle est trituré avec du benzène froid et sec pendant une minute puis essoré sur bûchner. On élimine ainsi une liqueur rouge contenant les impuretés colorées, l'acide nitrique adsorbé qui n'a pu être extrait par les lavages à l'eau et une partie de l'isomère o-nitré. Sur le filtre, il reste un précipité blanc pulvérulent qui est recristallisé dans la quantité minimum de méthanol chaud jusqu'à point de fusion constant. En général deux recristallisations suffisent pour obtenir un produit pur et bien cristallisé.



Nous ne l'avons pas préparé par nitration de l'acide phénylacétique, mais par hydrolyse du cyanure de paranitrobenzyle, suivant le mode opératoire décrit dans Synthèses Organiques (47).



a)-Bibliographie

Il a été obtenu par action de NO_3H (d=1,5), à 85°, avec un rendement de 63% d'après VON KONECK et PACSU(48), de 50% d'après DIPPY et PAGE(49); avec NO_3H (48-49 Bé) "bien refroidi" le rendement serait de 50% en produit F=163-164° (50).

b)-Partie expérimentale

Réactifs:

Phényl-3 propanoïque
 NO_3H (d= 1,41)

20 g
 100 cm³

L'hydrolyse sur glace donne immédiatement un précipité blanc pulvérulent; séché, il pèse 22 g.

Après trituration avec 50 cm³ de benzène froid, on isole 19 g d'une poudre blanche qui, recristallisés dans 60 cm³ de méthanol chaud, livrent 12 g d'acide nitré pur F = 164°. Rendement 46 %. Dans nos essais avec NO₂H (d= 1,52), maintenu entre 0° et 5°, nous n'avons pu dépasser un rendement de 40% en produit F = 164°.

III- METHYL-2(p-NITROPHENYL)-3 PROPANOÏQUE $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$

a)-Bibliographie

Ce corps a été préparé pour la première fois par EDELEANU (51), il utilise NO₂H fumant, mais n'indique ni rendement, ni mode opératoire. ROMEO (52) l'a obtenu par synthèse malonique à partir du chlorure de p-nitrobenzyle; lui non plus, n'indique pas les rendements obtenus.

b)-Partie expérimentale

Réactifs:

Méthyl-2 phényl-3 propanoïque	20 g
NO ₂ H d = 1,42	100 cm ³

L'hydrolyse donne une masse visqueuse qui ne tarde pas à se solidifier. Le produit brut lavé, peut être séché à l'étuve à 40-45°; on obtient 25 g d'acides nitrés qui, triturés avec 20 cm³ de benzène froid, livrent 15 g d'une poudre blanche. Après recristallisation dans 20 cm³ de méthanol on obtient 12 g d'acide p-nitré pur F = 123°. Rendement 47%.

IV - (P-NITROPHENYL)-3 BUTANOÏQUE $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$

a)-Bibliographie

Cet acide a été préparé par SCHROETER(9) par action d'un acide nitrique de densité comprise entre 1,4 et 1,5, à 40-50°. Le rendement indiqué est de 38% en produit F=164°.

b)-Partie expérimentale

Réactifs:

Phényl-3 butanoïque	41 g
NO ₃ H d = 1,42	200 cm ³

L'hydrolyse donne une masse visqueuse qui se solidifie peu à peu. On laisse reposer une nuit, essore, lave à l'eau et sèche à l'étuve; on obtient ainsi 41 g de mélange d'acides nitrés. Après trituration avec 40 cm³ de benzène froid, il reste 34 g d'un produit blanc qui est cristallisé deux fois dans le méthanol (100 et 90 cm³); on obtient 23 g d'acide p-nitré pur F = 164-165°. Rendement 44 %. Poids moléculaire calculé 209, trouvé 208,5.

a)-Bibliographie

VAN DER SCHEER (53) a le premier préparé cet acide avec un rendement de 19% , par action de NO₃H d=1,42 à 20-25°. FIESER et ses collaborateurs (54) l'ont obtenu avec un rendement de 25% par action d'un mélange sulfonitrique sur une solution acétosulfurique du phényl-4 butanoïque. FREEDMANN et DOAK (55) signalent un rendement de 42% en utilisant NO₃H (d=1,50) entre -20° et -30°.

b)-Partie expérimentale

Réactifs :

Phényl-4 butanoïque	50 g
acide nitrique, d=1,40	300 cm ³

L'hydrolyse donne naissance à une masse visqueuse jaune qui se solidifie en un quart d'heure. Lavée et séchée, elle conduit à 55 g d'une poudre jaune, qui triturée avec 55 cm³ de benzène se réduit à 20 g d'un produit blanc. Par deux recristallisations successives dans 10 cm³ de méthanol chaud, on obtient 15 g de produit pur F = 91-92°. Rendement 23,5%.



Réactifs:

Méthyl-2 phényl-3 butanoïque (F=105°) 24 g
 NO_3H , d = 1,42 150 cm³

Comme l'acide à nitrer s'est révélé peu soluble dans l'acide nitrique (d=1,42) à la température habituelle de réaction (entre 5 et 35°), on a dû chauffer le tout au bain-marie sous agitation jusqu'à 50°. A ce moment l'acide est entièrement dissous. Quand la température descend à 40°, on note un début de précipitation d'acide nitré dans le milieu réactionnel. Après un repos de cinq heures, on hydrolyse sur glace; le précipité visqueux obtenu se solidifie lentement à la température ordinaire. Séché il pèse 26 g. Après un rapide traitement par 20 cm³ de benzène froid, on obtient 15 g d'une poudre blanche qu'on cristallise deux fois dans 25 cm³ de méthanol, ce qui donne 10 g de beaux cristaux F=191°. Rendement 33%.

Analyse:

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$	trouvé
N%	6,28
C%	59,19
H%	5,83
Poids moléculaire 223	223,5

La constitution para de cet acide nitré a été démontrée par oxydation permanganique qui conduit à l'acide p-nitrobenzoïque

VII- METHYL-3(p-NITROPHENYL)-3 BUTANOÏQUE $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

a) Bibliographie

Cet acide a été déjà signalé par EIJKMANN(56) et HOFFMANN(20); CORSE et ROHRMANN(23) indiquent l'emploi de NO_3H fumant à -30° et obtiennent un acide F=172-175° avec un rendement non publié. CHAMBARD (21) l'a récemment préparé par action de NO_3H fumant entre -2° et + 2°, il arrive à un rendement de 55% en acide nitré fondant à 166°-166°,5.

b) Partie expérimentale

Réactifs: méthyl-3 phényl-3 butanoïque 20 g
 acide nitrique, d = 1,41 100 cm³

Après hydrolyse, on laisse reposer la nuit; on obtient 22g d'acides nitrés; la trituration avec 20 cm³ de benzène froid livre 19 g d'une poudre blanche qu'on cristallise deux fois dans le méthanol (80 et 70 cm³); on obtient ainsi 12g d'acide nitré pur F= 175°. Rendement 48%.

VIII- (P-NITROPHENYL)-4 PENTANOÏQUE $O_2N.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$

Réactifs:

phényl-4 pentanoïque	42 g
NO ₃ H, d = 1,40	200 cm ³

L'hydrolyse donne naissance à une huile épaisse qui se solidifie peu à peu à la température ordinaire. Après essorage, lavage et dessiccation sous vide on obtient 50 g d'acides nitrés. On les triture avec 50 cm³ de benzène froid. Le solide blanc restant (38g) est cristallisé deux fois dans le méthanol (successivement 70 cm³ et 60 cm³); on obtient 25g d'acide p-nitré pur, F= 124-125°. Rendement 48 %.

Analyse :

Calculé pour C ₁₁ H ₁₃ O ₄ N		trouvé
N%	6,28	6,32
C%	59,19	59,17
H%	5,83	5,90
Poids moléculaire	223	226.

D'autre part la position para du groupe -NO₂ a été démontrée par oxydation permanganique et caractérisation de l'acide p-nitrobenzoïque formé.

IX - (P-NITROPHENYL)-5 PENTANOÏQUE $O_2N.C_6H_4.(CH_2)_4.CO_2H$

a)-Bibliographie

Ce corps a été préparé pour la première fois(25) par action de NO₃H (d, comprise entre 1,4 et 1,5) entre 20 et 80°, avec un rendement de 28%. FREEDMANN et DOAK(55) par emploi de NO₃H (d= 1,50), entre -20° et -30°, signalent un rendement de 40%.

b)-Partie expérimentale

Réactifs:

phényl-5 pentanoïque	50 g
acide nitrique, d = 1,42	250 cm ³

L'hydrolyse livre une huile jaune cristallisant rapidement; on obtient 62 g de produit brut sec. Deux triturations successives avec 60 cm³, puis 40 cm³ de benzène livrent 30 g d'une poudre blanche qui, après trois recristallisations dans le méthanol (respectivement 15,10 et 10 cm³), donne 19,5 g d'acide nitré pur, F = 85°. Rendement 31%.

X- METHYL-2(p-NITROPHENYL)-4 BUTANOÏQUE $O_2N.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$

Réactifs :

méthyl-2 phényl-4 butanoïque	40 g
NO ₃ H , d = 1,42	200 cm ³

L'hydrolyse de la solution nitrique conduit à une huile jaune opaque, incristallisable à la température ordinaire et insoluble dans l'éther de pétrole. Le procédé habituel de séparation est ici inopérant. On a eu recours à la séparation par cristallisation fractionnée du mélange des amides. L'amide ayant été isolé, l'acide est régénéré par hydrolyse.

a)-Préparation du mélange des amides

L'huile jaune résultant de la nitration est extraite à l'éther (500 cm³); la couche étherée est lavée quatre à cinq fois à l'eau (il reste néanmoins des traces d'acide nitrique) et séchée sur SO₄Na₂. Après élimination de l'éther, on traite l'acide nitré brut par 65 cm³ de chlorure de thionyle; le dégagement de SO₂ et de ClH étant terminé, on chasse l'excès de SO Cl₂ au bain-marie sous vide. Le chlorure d'acide brut obtenu est versé, goutte à goutte, sur 125 cm³ d'ammoniaque concentrée (18,5 Bé), bien agités de manière que la température ne monte pas au dessus de 5°. L'agitation est maintenue un quart d'heure après l'addition du chlorure d'acide. On dilue alors par 500 cm³ d'eau; le précipité grumeleux obtenu est filtré lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient incolores. Ce précipité brun-jaunâtre, séché sous vide, fond entre 75 et 95°. Il pèse 36g, soit un rendement de 72% par rapport au méthyl-2 phényl-4 butanoïque utilisé. Après cinq recristallisations dans le volume minimum de méthanol, on obtient

9,5 g d'amide F= 124-125°. Rendement 19% par rapport au méthyl-2 phényl-4 butanoïque. Une petite quantité recristallisée jusqu'à point de fusion constant a donné F = 125-126°.

Analyse :

Calculé pour $C_{11}H_{14}O_3N_2$: N% 12,61 ; trouvé 12,69

b)-Hydrolyse de l'amide F= 124-125°

On fait bouillir à reflux, au bain de sable, pendant trois quarts d'heure:

9 g de l'amide précédent
50 cm³ d'acide sulfurique concentré
50 cm³ d'eau.

On verse le tout sur 300 cm³ d'eau froide, l'acide nitré se sépare sous la forme d'une huile qui se solidifie petit à petit par refroidissement et agitation. L'acide nitré est lavé à l'eau, puis séché sous vide sulfurique; on obtient 9 g, F = 48-51°; rendement d'hydrolyse quantitatif. Vu la grande solubilité de cet acide nitré dans les solvants usuels, la recristallisation n'irait pas sans grosses pertes.

Une petite quantité d'amide F = 125-126 hydrolysée de la même façon a donné un acide nitré, F= 51-52°. Ce produit non recristallisé est analysé:

Calculé pour $C_{11}H_{13}O_4N$	trouvé
N% 6,28	6,33
Poids moléculaire 223	217

La démonstration de la constitution para de cet acide a été effectuée par oxydation acétochromique et identification de l'acide p-nitrobenzoïque formé.

XI - ACIDE p-(p-NITROPHENYL)BENZOÏQUE $O_2N.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$

a)-Bibliographie

Cet acide a été préparé pour la première fois par GRIEVE et HEY(57) par oxydation chromique du nitro-4 méthyl-4' biphényle. Ces auteurs (58) l'ont obtenu également par nitration de l'acide p-phényl benzoïque entre -5 et 0° au

moyen de NO_3H ($d=1,46$). A la même époque un brevet anglais (59) décrivait son obtention au moyen d'un mélange sulfonitrique. Par ailleurs GULL et TURNER(34) ont décrit trois essais infructueux en vue d'obtenir ce dérivé mononitré. On l'a aussi obtenu par oxydation hypobroméuse de la p-(nitrophényl)acétophénone (60).

b)-Partie expérimentale

Réactifs:

acide p-phénylbenzoïque	10 g
NO_3H $d=1,41$	125 cm ³

L'acide étant insoluble dans le milieu on chauffe progressivement au bain-marie jusqu'à 60°; on laisse revenir à la température de la salle sous agitation et abandonne au repos pendant quatre heures. Par hydrolyse on obtient 12 g d'acides nitrés que l'on extrait successivement par 200 cm³ et 100 cm³ d'alcool bouillant; il reste 2 g d'acide F=340°. Rendement 16,5%.

La préparation indiquée dans le brevet anglais(59) s'est révélée plus rentable: 540 g d'acide sulfurique concentré sont versés sur 40 g d'acide p-phénylbenzoïque F = 229°. Le tout est refroidi à 0°; on y verse 29 g d'un mélange sulfonitrique (51g de NO_3H , $d=1,52$ et 48 g d'acide sulfurique concentré) de manière que la température du milieu ne s'élève pas au dessus de 5°; on laisse l'agitation se poursuivre une demi-heure après la fin de l'addition. On hydrolyse sur glace pilée; le précipité blanc formé est essoré, lavé à l'eau, séché à l'étuve à 100°. On extrait les isomères nitrés solubles par successivement 750, 250 et 250 cm³ d'alcool bouillant. On obtient ainsi 21 g d'acide p-(p-nitrophényl)benzoïque, F = 338°. Rendement 43%.

On n'a point trouvé de solvant pratique pour recristalliser cet acide peu soluble: un litre d'alcool dissout environ 1g d'acide nitré.

XII - ESSAIS DE NITRATION DE L'ACIDE p-BIPHENYLYLACETIQUE

a)-Essai avec NO_3H , $d=1,42$

Réactifs:

acide p-biphénylylacétique, F= 163°	19 g
NO_3H , $d=1,42$	150 cm ³

On chauffe au bain-marie jusqu'à 45° pour permettre la dissolution de l'acide. Après un repos de cinq heures à la température ordinaire, on hydrolyse sur glace pilée. Un précipité brun-jaune et gluant se forme. Après extraction à l'éther et précipitation fractionnée dans ce solvant, puis plusieurs recristallisations dans le méthanol, on obtient une poudre orange pâle de laquelle on n'a pu extraire aucun composé défini.

b) -Essai avec le mélange sulfonitrique

On utilise le même mode opératoire que dans la nitration de l'acide p-phénylbenzoïque

Acide p-biphénylacétique	15 g
sulfonitrique à 51% de NO_2H	9 g
acide sulfurique concentré	140 cm ³

Par hydrolyse sur la glace pilée, il ne se produit pratiquement aucun précipité. Vraisemblablement l'acide p-biphénylacétique a dû être sulfoné dans les conditions de l'expérience.

XII - ACIDE p-(p-NITROBENZYL)BENZOÏQUE $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

Réactifs:

Acide p-benzylbenzoïque, F=159-160°	17 g
Acide nitrique, d=1,41	200 cm ³

Le mélange des réactifs est chauffé au bain-marie jusqu'à 55°. On n'observe à aucun moment une dissolution de l'acide p-benzylbenzoïque. On laisse revenir à la température ordinaire et reposer pendant quatre heures.

L'hydrolyse sur glace livre 19g d'acides nitrés qui triturés avec 100 cm³ de benzène, donnent 17 g d'acides blancs. On recristallise dans 400 cm³ de méthanol; on obtient 11g F=223. Par recristallisation dans 350 cm³ de méthanol, on obtient 7 g F=225° de produit bien cristallisé. Rendement 34%.

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$

Calculé:	N %	5,45	trouvé	5,46
	C %	65,37		65,49
	H %	4,28		4,48
Poids moléculaire		257		255

Constitution : par oxydation acétochromique, on peut identifier l'acide p-(p-nitrobenzoyl)benzoïque F=254°. La littérature indique F=255° (61).

CHAPITRE III

REDUCTION DES ACIDES NITRÉS OBTENUS .

Divers réducteurs ont été utilisés en vue de transformer les acides nitrés en acides aminés; on trouve: le zinc et l'acide chlorhydrique (62)(43), le sulfate ferreux et l'ammoniaque(25)(50), l'hydrogénation catalytique(21)(23)(55), le sulfure d'ammonium(9)(60).

La réduction par le sulfure d'ammonium a été décrite dans "Organic Syntheses"(63) en vue d'obtenir l'acide paraminophénylacétique. Cette méthode ne semble avoir été utilisée que rarement, sans doute à cause du désagrément causé par l'odeur de SH_2 .

MODE OPERATOIRE GENERAL

Dans un ballon d'un litre à deux tubulures latérales, muni d'un tube d'arrivée de gaz et d'un tube de sortie, on dissout environ 0,05 mole d'acide p-nitré dans un mélange de 100 cm³ d'eau et de 50 cm³ d'ammoniaque 18°,5 Bé, soit 0,40 mole. Dans cette solution jaune pâle, on fait barboter H_2S produit par l'attaque chlorhydrique complète de 30 g de sulfure²de fer finement broyé (0,35 mole soit environ deux fois la quantité théorique de SH_2). L'absorption est contrôlée par deux compte-bulles, l'un à l'entrée, l'autre à la sortie du ballon. Le milieu vire lentement à l'orangé foncé, en même temps que l'on note un léger échauffement. L'hydrogène sulfuré ayant été entièrement absorbé, on chasse alors par ébullition l'excès de SH_2 et de NH_3 . La solution brunit, puis le soufre se dépose. Quand tout l'hydrogène sulfuré a été éliminé ainsi que l'ammoniac, il reste une solution jaune pâle contenant le soufre résultant de la réduction. On le filtre, le pèse afin de vérifier que la réaction s'est bien effectuée. La solution légèrement trouble est purifiée par traitement au charbon actif. On précipite alors l'acide aminé de sa solution limpide mais colorée en jaune pâle par un léger excès d'acide acétique; l'acide aminé précipite généralement sous la forme d'une huile qui ne tarde pas à se solidifier. Il est essoré, lavé à l'eau froide et séché sous vide sulfurique. Non purifié, son point de fusion ne s'écarte généralement pas de plus de un à deux degrés de la valeur mesurée sur le corps pur.

Purification.

L'acide aminé ainsi obtenu est souvent souillé de traces de dérivés sulfurés qu'on ne peut éliminer par simple recristallisation. Or il convient d'obtenir un produit très pur si on veut observer correctement la polyamidification du monomère.

On dissout l'acide-amine dans HCl dilué, ce qui donne une solution trouble et colorée qui, traitée par le charbon actif, se transforme en une liqueur limpide et incolore. L'acide aminé est reprécipité par un léger excès d'une solution d'acétate de sodium sous la forme d'un précipité bien blanc qui, après dessiccation sous vide, est recristallisé dans le volume minimum de méthanol.

a) Bibliographie

La réduction de l'acide nitré correspondant a été déjà entreprise par BUCHANAN et GLASER (62) au moyen d'HCl et de zinc; GABRIEL et STEUDMANN(50) obtiennent l'acide F=131° avec un rendement de 79% en utilisant comme réducteur le sulfate ferreux et l'ammoniaque.

b) -Partie expérimentale

(P-nitrophényl)-3 propanoïque, F= 164°	20 g
ammoniaque	100 cm ³
sulfure de fer finement pulvérisé	60 g

Après avoir chassé l'excès de SH₂ et de NH₃, filtré le soufre et purifié par le charbon actif, l'acide-amine précipite lentement après addition de 10 cm³ d'acide acétique. On obtient 13 g de cristaux légèrement jaunâtres, F= 131-132°. Rendement 77%.

Purification : ces 13 g sont dissous dans 10 cm³ d'HCl concentré dilués avec 30 cm³ d'eau; la solution jaune trouble obtenue est traitée par du charbon actif. La solution alors limpide et incolore est précipitée par une solution de 15 g d'acétate de sodium dans 30 cm³ d'eau. 11g d'acide aminé blanc sont ainsi obtenus. Par recristallisation dans 30 cm³ de méthanol on obtient 9 g de beaux cristaux, F = 132°.

II- METHYL-2(p-AMINOPHENYL)-3 PROPANOÏQUE $\text{H}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$

a)-Bibliographie

Cet acide n'est pas mentionné dans la littérature; néanmoins deux auteurs ont failli l'isoler. BLOW et SILVERMANN(64) étudiaient l'hydrogénation progressive par le nickel Raney de l'acide méthyl-2 p-nitrocinnamique et LEWIS et ARCHER (65) ont préparé de nombreux acides p-aminohydrocinnamiques substitués en position 2.

b)-Partie expérimentale

méthyl-2 (p-nitro phényl)-3 propanoïque, F=123°	20 g
ammoniaque	100 cm ³
sulfure de fer	60 g

Lorsqu'on a ajouté 12 cm³ d'acide acétique en vue de précipiter l'acide aminé, il ne se produit aucun trouble. On concentre alors presque à sec, au bain-marie, sous vide. L'acide aminé se présente sous la forme d'une huile jaune qui cristallise par refroidissement et agitation. On l'essore et le lave à l'eau froide; on obtient 14 g d'acide aminé F = 127°. Rendement 82 %.

Purification : du fait de sa solubilité dans l'eau, la purification ne va pas sans pertes. Après le traitement habituel, on obtient 9 g de corps pur F = 129-130°.

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$

Calculé	N %	7,82	trouvé	7,78
	C %	67,03		67,26
	H %	7,26		7,31
Poids moléculaire	179		178	

III - (P-AMINOPHENYL)-3 BUTANOÏQUE $\text{H}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$

a)-Bibliographie

SCHROETER(9) a réduit l'acide nitré correspondant par le sulfure d'ammonium; il donne F=176°, mais n'indique pas le rendement de l'opération.

b)-Partie expérimentale

(p-nitrophényl)-3 butanoïque, F=164-165°	20 g
ammoniaque	100 cm ³
sulfure de fer	60 g

On obtient 15 g d'acide aminé F=167°. Rendement 88%.
La purification n'élève pas le point de fusion. Cet amino-
acide est relativement peu soluble dans le méthanol chaud;
il a fallu utiliser 250 cm³ de ce solvant pour recristalliser
15 g de ce corps. En raison du désaccord avec la littérature
constaté pour le point de fusion, on procède à l'analyse:

Calculé pour C ₁₀ H ₁₃ O ₂ N	Trouvé
N % 7,82	7,84
Poids moléculaire 179	176,5

IV - (P-AMINOPHENYL)-4 BUTANOÏQUE $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

a)-Bibliographie

-) Il a été préparé pour la première fois par VAN DER SCHEER (53) avec un rendement de 80% par action de ClH et du zinc. Plus tard FREEDMANN et DOAK (55) opérant catalytiquement en présence de nickel Raney, en milieu alcoolique et sous pression, indiquent un rendement de 90% en corps F=130-131°.

b)-Partie expérimentale

(p-nitrophényl)-4 butanoïque, F=91-92°	10 g
ammoniaque	50 cm ³
sulfure de fer	30 g

L'acidification par 6 cm³ d'acide acétique livre 7 g d'acide aminé F = 130°. Rendement 81 %.

La purification menée suivant les directives générales, conduit à un produit F = 130°; recristallisé soit dans l'alcool méthylique soit dans l'alcool éthylique, ce produit décrépité légèrement en fondant.

V- METHYL-2(p-AMINOPHENYL)-3 BUTANOÏQUE $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$

Méthyl-2(p-nitrophényl)-3 butanoïque F=191°	10g
ammoniaque	50 cm ³
sulfure de fer	30 g

La réduction se passe normalement. Le poids de soufre recueilli correspond à un rendement quantitatif. Lorsqu'on ajoute 6 cm³ d'acide acétique il ne se produit aucune précipitation. Par concentration, on obtient une huile visqueuse incristallisable que l'on soumet à la purification habituelle; puis la solution limpide incolore est concentrée jusqu'à apparition d'un trouble. On refroidit et laisse reposer pendant plusieurs jours; on recueille ainsi 1,5 g de produit F = 93-95°. Rendement 17%. Par recristallisation dans 2 cm³ de méthanol, on obtient 0,5g d'acide F=97-98°.

Analyse C₁₁H₁₅O₂N

Calculé	N %	7,25	trouvé	7,20
	C %	68,39		67,77
	H %	7,77		7,75

VI - METHYL-3(p-AMINOPHENYL)-3 BUTANOÏQUE $H_2N.C_6H_4.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$

a)-Bibliographie

CORSE et ROHRMANN(23) revendiquent un rendement quantitatif par réduction catalytique (nickel Raney) sous pression de 3 atmosphères; le point de fusion du produit brut n'est pas indiqué. Par deux recristallisations(éther + méthanol) ils obtiennent F=135°. CHAMBARD (21) par hydrogénation catalytique du sel de potassium de l'acide nitré, sous la pression ordinaire, obtient un rendement de 76-79% en produit F=130-131° (son acide nitré fondait à 166°).

b)-Partie expérimentale

Méthyl-3(p-nitrophényl)-3 butanoïque, F=175° 10 g
ammoniaque 50 cm³
sulfure de fer 30 g

On obtient 8 g d'acide aminé, F= 135° brut. Rendement 92%. La purification n'élève pas le point de fusion.

VII - (P-AMINOPHENYL)-4 PENTANOÏQUE $H_2N.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$

(p-nitrophényl)-4 pentanoïque, F = 124° 10 g
ammoniaque 50 cm³
sulfure de fer 30 g

On obtient 8 g d'acide aminé blanc, F = 128-129°; rendement 92%. La purification livre un corps F=129°.

Analyse $C_{11}H_{15}O_2N$

Calculé	N %	7,25	trouvé	7,15
	C %	68,39		68,11
	H %	7,77		7,68

Poids moléculaire 193 194,5

Note : Les acides aminés aromatiques sont dosés en milieu alcoolique par une solution titrée de soude. Le groupe $-NH_2$ fixé sur le noyau a une alcalinité trop faible pour être dosée.

VIII - (P-AMINOPHENYL)-5 PENTANOÏQUE $H_2N.C_6H_4.(CH_2)_4.CO_2H$

Bibliographie

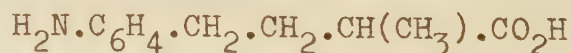
PLATTI, STRAIN et WARREN(25) ont obtenu un rendement de 42% en produit F= 112-113°,5 au moyen de sulfate ferreux et d'ammoniaque. FREEDMANN et DOAK(55) utilisant leur technique d'hydrogénation catalytique sous pression, obtiennent un rendement de 93 % en produit F= 111-112°.

Partie expérimentale

(p-nitrophényl)-5 pentanoïque F=85°	10 g
ammoniaque	50 cm ³
sulfure de fer	30 g

On obtient 8 g d'acide aminé brut, F = 112°, soit un rendement de 92%. La purification ne modifie pas le point de fusion.

IX - METHYL-2(p-AMINOPHENYL)-4 BUTANOÏQUE



Méthyl-2(p-nitrophényl)-4 butanoïque, F=48-51°	5 g
ammoniaque	30 cm ³
sulfure de fer	15 g

Par acidification avec 3 cm³ d'acide acétique, on obtient un premier jet 2,5g F = 111°. Par concentration la liqueur mère dépose un deuxième jet, 1,5g F = 111°. Le rendement global est donc 4 g, F = 111°, soit 92% de la théorie. La purification se fait avec quelques pertes; on obtient 2 g d'acide F = 113°.

Analyse C₁₁H₁₅O₂N

Calculé	N%	7,25	trouvé	7,24
	C%	68,39		68,49
	H%	7,77		7,81

Poids moléculaire 193 194

X - ACIDE p-(p-AMINO PHENYL)BENZOÏQUE $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

Bibliographie

Ce corps est signalé dans deux brevets(59)(66) avec un point de fusion de 239°. D'autre part BERLINER et BLOMMERS (60) l'ont obtenu avec un rendement de 95% par réduction au sulfure d'ammonium de l'acide nitré correspondant et sous la forme de granulés jaune-orangé, F=227-236°; leur produit est manifestement impur.

Partie expérimentale

Acide p-(p-nitrophényl)benzoïque, F = 338°	10 g
ammoniaque	100 cm ³
sulfure de fer	30 g

On dissout dans 600 cm³ d'eau bouillante 10 g d'acide nitré F = 338°, au moyen de 100 cm³ d'ammoniaque; cette solution est rapidement filtrée à chaud (le sel d'ammonium est très peu soluble à froid). La solution est soumise à chaud à l'action du SH₂. On chasse ensuite l'excès de SH₂ et de NH₃ par ébullition, filtre le soufre formé et purifie par le charbon actif.

- si on précipite alors l'acide aminé par l'acide acétique, on obtient après recristallisation dans 500 cm³ d'alcool 7 g d'une poudre jaune-orangé F=243°, rendement 80%. Les recristallisations dans l'alcool n'éliminent pas la coloration.
- le chlorhydrate de cet acide aminé étant pratiquement insoluble dans l'eau, on est amené à utiliser un autre mode de

purification; on remarque que le sel d'ammonium de l'acide aminé précipite par refroidissement et les cristaux, essorés et séchés, pèsent 5 grammes. On les redissout dans 500 cm³ d'eau bouillante et purifie au moyen de charbon actif. La liqueur limpide et pratiquement incolore est acidulée par 4 cm³ d'acide acétique; l'acide aminé précipité et séché est recristallisé dans 350 cm³ d'alcool bouillant; la solution légèrement teintée est décolorée au charbon actif et filtrée à chaud. Par refroidissement, on obtient 3,5 g d'acide aminé blanc et cristallin, F=246. Rendement 40%.

Analyse C₁₃H₁₁O₂N

Calculé N %	6,57	trouvé	6,58
Poids moléculaire	213		212

XI - ACIDE p-(p-AMINO BENZYL) BENZOÏQUE $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

Acide p-(p-nitrobenzyl)benzoïque, F = 225°	5 g
ammoniaque	30 cm ³
sulfure de fer	15 g

Les 5 g d'acide nitré, F=225°, sont dissous dans le mélange de 30 cm³ d'ammoniaque et de 200 cm³ d'eau chaude. La solution est maintenue chaude pendant l'action de SH₂, afin d'éviter la précipitation du sel d'ammonium de l'acide nitré.

Après le traitement habituel, on obtient 4 g d'acide aminé blanc, F= 226-227°. Rendement 91 %.

Purification : le chlorhydrate de cet acide aminé est insoluble dans l'eau; néanmoins, comme à l'état brut il a été obtenu propre, une recristallisation dans 175 cm³ de méthanol suffit et livre 3 g d'acide aminé, F= 228°.

Analyse C₁₄H₁₃O₂N

Calculé N %	6,17	trouvé	6,14
C %	74,01		74,01
H %	5,73		5,94
Poids moléculaire	227		226

CHAPITRE IV

ETUDE QUALITATIVE DE LA POLYAMIDIFICATION DES AMINOACIDES AROMATIQUES

L'acide à étudier est placé dans un ballon à fond rond sous atmosphère d'azote pur. Ce ballon est chauffé au bain d'huile à une température maintenue constante à cinq-six degrés près. On note les transformations survenues, puis à la fin de l'opération, l'aspect du produit et ses propriétés immédiates: températures de ramollissement et de fusion, solubilités. Ces propriétés seront rassemblées en des tableaux.

ACIDE p-AMINO BENZOÏQUE $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

On chauffe pendant trois heures à 200° dix grammes d'acide; il fond, se sublime partiellement et se décompose en aniline et CO_2 . Il reste dans le ballon un gramme d'une matière jaune se ramollissant vers 175° , fondant vers 250° en se décomposant.

L'acide se décarboxylant, on a essayé de polycondenser le p-amino-benzoate de méthyle, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, $F = 112^\circ$. Ce corps est obtenu avec un rendement de 62% à partir de l'acide p-aminobenzoïque par estérification en présence d'acide sulfurique (67).

On chauffe cet ester méthylique au bain d'huile sous atmosphère d'azote pur; il fond d'abord, se sublime légèrement quand la température monte, puis vers 240° quelques bulles se forment tandis que peu à peu le milieu se solidifie; on maintient la température du bain d'huile à 250° pendant une heure. Le polymère obtenu est une masse jaune friable et infusible.

ACIDE p-AMINOPHENYLACETIQUE

On le chauffe pendant deux heures à 240° ; on note vers 200° une

condensation de vapeur d'eau sur le tube de sortie de l'azote ainsi que le dépôt de quelques gouttes de paratoluidine. On vérifie qu'il se produit en effet une légère décarboxylation (eau de baryte). Il y a aussi une légère sublimation de l'acide aminé sur les parois froides du ballon. Bien que le point de fusion du monomère soit de 200° , on n'observe aucune fusion de la masse.

Dans un autre essai, on chauffe 1 g d'acide aminé à 185° pendant 3,5 heures à la thermobalance. Une perte de poids de 184mg est observée (théorie 119mg) et l'enregistrement montre que la limite de cette perte de poids n'est encore pas complètement atteinte. On peut évaluer à environ 10% la masse d'acide aminé n'entrant pas en jeu dans la polyamidification par suite soit d'une volatilisation partielle, soit d'une décarboxylation. Le polymère obtenu est une poudre jaune infusible.

ACIDE p-(p-AMINOPHENYL)BENZOÏQUE $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

On le chauffe pendant deux heures à $250-260^{\circ}$ on constate une légère sublimation du monomère; on n'observe pas la fusion du monomère qui se polymérise sans fondre. Il n'y a pas de décarboxylation.

Un essai effectué sur 1g d'acide à la thermobalance a permis d'établir que la polyamidification ne se produit pas de façon sensible au dessous de 230° . Un chauffage de deux heures à 250° montre que la polyamidification est terminée: perte observée 78mg, théorique 86 mg. Sur la tige support du creuset se sont condensés 6,5mg d'acide aminé: il y a donc une perte d'environ 1% due à la volatilisation.

ACIDE p-(p-AMINO BENZYL)BENZOÏQUE $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

On le chauffe pendant une heure à 260° ; il commence par fondre, puis on observe un lent dégagement de bulles de vapeur d'eau. Au bout de dix minutes, le milieu s'est resolidifié. On ne constate pas de décarboxylation et il y a une légère sublimation de monomère.

Il est curieux de constater que les acides p-(p-aminophényl)benzoïque et p-(p-aminobenzyl)benzoïque possédant tous deux un groupement carboxylique juxta-nucléaire, ne subissent pas par chauffage de décarboxylation, contrairement à ce que l'on observe sur l'acide p-amino-benzoïque.

Les aminoacides suivants:

(p-aminophényl)-3 propanoïque
(p-aminophényl)-4 butanoïque

(p-aminophényl)-5 pentanoïque
 (p-aminophényl)-3 butanoïque
 méthyl-2 (p-aminophényl)-3 propanoïque
 méthyl-2 (p-aminophényl)-4 butanoïque

fondent avant de se polycondenser, puis la masse liquide se solidifie peu à peu au cours de la réaction.

Par contre le (p-aminophényl)-4 pentanoïque
 et le méthyl-3 (p-aminophényl)-3 butanoïque
 ont livré des polymères fusibles à la température de l'expérience.

Tous ces aminoacides se polycondensent sans aucune décarboxylation. Les substitutions dans les chaînes hydrocarbonées par des radicaux méthyle semblent freiner de façon importante la vitesse de réaction.

ETUDE DES PROPRIETES IMMEDIATES DES POLYMERES OBTENUS.

Bien que les propriétés des polymères ne semblent pas varier sensiblement pour un même monomère, on a rapporté les observations à des échantillons traités dans des conditions bien déterminées. Afin de simplifier l'exposé on dresse la tableau N°I de ces échantillons comportant le nom du monomère, la température à laquelle il a été soumis, le temps de chauffe et un numéro d'ordre qui servira ultérieurement à désigner le polymère.

TABLEAU N° I

I	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$	250°C	1 heure
2	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	185°	3,5
3	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	145°	5,5
4	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	200-210°	7
5	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	183°	5,75
6a	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	163°,5	6
6b	"	202°,5	5,5
7	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	173°	6
8	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	240-250°	1
9	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	240-250°	1
10	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$	192°	6,5
11	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	250°	1
12	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	260°	1

Aspect

Les polymères 2 et 11 sont des poudres jaunes. Les polymères 6 et 7 sont des masses transparentes dont l'homogénéité est interrompue par quelques bulles gazeuses emprisonnées dans la masse. 6 a été obtenu presque incolore. 7 est jaune brun pâle.

Les autres polymères sont en général des masses blanches opaques et boursouflées, friables; quand le monomère n'est pas d'une pureté rigoureuse le polymère a une coloration jaunâtre plus ou moins prononcée.

Températures de ramollissement et de fusion

La température de fusion d'un polyamide n'est souvent pas repérable avec précision; on adopte comme point de fusion la température en dessous de laquelle le polymère jeté sur le bloc Maquenne ne fond plus instantanément. On remarque aussi que dans un intervalle d'une trentaine de degrés le polyamide est plus ou moins malléable. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau N°2.

TABLEAU N° 2

Polymère	Température de ramollissement	Température de fusion
1		Infus. à 360°
2		Infus. à 360°
3		Infus. à 360°
4	300°	330°
5	300°	335°
6a	140°	190° peu nette
6b	170°	impossible à repérer
7	130°	160°
8	250°	290°
9	290°	315°
10	230°	260°
11		Infus. à 360°
12		Infus. à 360°

On a mesuré, dans le cas de deux aminoacides, la température

de fusion des polymères obtenus par différents traitements thermiques. Les résultats sont consignés sur le tableau N° 3.

TABLEAU N° 3

Monomère	Traitement thermique	Point de fusion
$H_2N.C_6H_4.(CH_2)_3.CO_2H$	6h à 154°, 5C	F= 300°
"	4h30m 163°	300°
"	5h30m 180°	310°
"	7h 200-210°	330°
$H_2N.C_6H_4.(CH_2)_4.CO_2H$	5h45m 154°	325°
"	5h45m 163°	330°
"	6h30m 174°	335°
"	5h45m 183°	335°

On voit donc que le point de fusion de ces polyamides est susceptible de quelques variations et croît légèrement avec la masse moléculaire. Les chiffres donnés au tableau N°2 permettent néanmoins de se faire une idée de la fusibilité du polymère.

Les polymères 1,2,3,11 et 12 sont infusibles bien qu'il n'y ait pas possibilité d'élaborer un polymère de structure tridimensionnelle.

Il a été impossible de déterminer un brusque changement d'état physique du polymère 6b. Celui-ci en effet entre 170° et 220° passe par tous les états intermédiaires entre l'état vitreux et l'état liquide.

Solubilités

Les résultats des essais sont portés dans un tableau à double entrée (tableau N°4); les colonnes verticales correspondent aux polymères, les lignes horizontales aux solvants habituellement utilisés; les abréviations suivantes ont été utilisées.

Ins = insoluble

Sol = soluble

T.p.s. = très peu soluble

p.sol = peu soluble

Les solubilités ont été déterminées par un essai à chaud; la solution est généralement stable à froid à l'exception des solutions nitrobenzéniques qui se troublent immédiatement par refroidissement.

TABLEAU N° 4

Polymère Solvant		I	2	3	4	5	6a	6b	7	8	9	10	11	12
Phénol		Ins	Ins	Ins	Sol.	Sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	Ins	Ins
Acide monochloracétique		Ins	Ins	T.p.S.	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	Ins	Ins
Alcool benzylique			Ins	Ins	Ins	Ins	sol	sol	sol	Ins	Ins	sol	Ins	Ins
Parabromotoluène							sol	sol	sol			Ins		
Acide formique						Ins	sol	sol	sol	Tp.S.	Ins	sol	Ins	Ins
Nitrobenzène						Ins	sol	sol	sol	Ins	Ins	sol	Ins	Ins
Mélange Chloroforme + méthanol		Ins	Ins	Ins	Ins	Ins	sol	p sol	gon- fle	Ins	Ins	Ins	Ins	Ins

CHAPITRE V
.....ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE POLYAMIDIFICATION

Une théorie de la cinétique de la réaction de polycondensation linéaire a été proposée il y a une vingtaine d'années par FLORY(68)(69)(70); cette théorie postule l'égale réactivité des groupements fonctionnels, indépendamment de la longueur de la chaîne à laquelle ils sont rattachés. Des travaux depuis ont été publiés qui ont vérifié ses conclusions, au moins dans un certain domaine.

Nous adoptons les notations suivantes :

avancement(ou étendue) de la réaction $p = \frac{N_0 - N}{N_0}$

N_0 nombre de groupements fonctionnels initialement présents

N " n'ayant pas réagi à l'instant t

DP degré moyen de polycondensation

$$DP = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p}.$$

D'autre part l'avancement p d'une réaction bimoléculaire est relié au temps t par l'équation suivante :

$$kt = \frac{1}{1-p} - 1 = DP - 1$$

Cette relation montre que le degré moyen de polycondensation varie linéairement en fonction du temps, si la vitesse de la réaction est du deuxième ordre.

ETABLISSEMENT DE LA COURBE $DP = f(t)$ Modes opératoires habituels

L'étude cinétique expérimentale d'une polyamidification est

effectuée en construisant point par point la courbe $DP=f(t)$ à température constante. DP se déduit de la mesure de la masse moléculaire du polymère. Les deux méthodes permettant d'atteindre directement cette masse moléculaire sont le dosage des groupements terminaux et l'osmométrie.

Le dosage des groupes $-NH_2$ ou $-CO_2H$ exige que le polymère puisse être mis en solution dans un solvant inerte vis à vis de l'agent de dosage. En particulier pour un dosage du groupe $-CO_2H$, on ne peut utiliser un phénol ou un acide (acide formique, acide monochloracétique).

L'osmométrie est une méthode longue, nécessitant plusieurs mesures à différentes faibles concentrations pour calculer une seule masse moléculaire.

L'établissement de la courbe $DP=f(t)$ par ces deux méthodes présente donc le grave inconvénient d'exiger d'autant plus de temps que l'on désire davantage de points expérimentaux. De plus une quantité importante de monomère pur (quelques centaines de grammes) est indispensable pour procéder à toutes ces mesures.

Emploi de la thermobalance Chevenard.

M.M. COLONGE et GUYOT(71) ont montré que cet appareil était susceptible d'applications dans l'étude cinétique des réactions de polyamidification. Ils ont pu constater que les acides amino-11 undécanoïque et amino-12 stéarique chauffés à diverses températures, se polycondensaient suivant une réaction du deuxième ordre.

Le principe de la méthode est le suivant: l'enregistrement de la perte d'eau donne, à un facteur de proportionnalité près, la courbe $p=f(t)$. De la connaissance de p , on tire les valeurs correspondantes de $DP = \frac{1}{1-p}$.

On peut ainsi construire une courbe passant par les points de coordonnées DP et t et l'on peut dessiner autant de points représentatifs qu'on le désire.

Domaine d'utilisation de la thermobalance.

Les mesures effectuées au moyen de la thermobalance ne donnent de résultats exploitables que dans un faible domaine de DP, 1 à 10 environ, c'est-à-dire pour une étendue de la réaction comprise entre 0 et 90%.

D'autre part une condition essentielle de l'utilisation de cet appareil est que le seul phénomène soit la polyamidification. En particulier, le monomère ne doit ni se décomposer,

ni se volatiliser à la température de l'expérience. Parmi les aminoacides aromatiques étudiés, seuls quatre ont satisfait à ces conditions ce sont :

- le (p-aminophényl)-3 propanoïque
- le (p-aminophényl)-4 butanoïque
- le (p-aminophényl)-5 pentanoïque
- et le (p-aminophényl)-4 pentanoïque

(P-AMINOPHENYL)-3 PROPANOÏQUE

Il a été effectué cinq essais à des températures différentes. A titre d'exemple, on donne le détail des mesures effectuées à 152°C (température constante à $\pm 0,5$ degré près).

Prise d'essai 1,3420 g

$$\text{Perte théorique} = \frac{1,342 \times 18}{165} = 146 \text{ mg}$$

Sur le papier photographique une dénivellation de 105mm traduit une perte de poids de 200 mg. La perte théorique sera donc représentée par 76,5 mm sur l'enregistrement. Les calculs sont rassemblés dans le tableau N°5

TABLEAU N° 5

Température	heure	ordonnée (mm)	100p	1-p.	DP.
150°,5	10h35	7	9,1	0,909	1,1
150°,5	10h45	22,5	29,4	0,706	1,41
151	11h	37,5	49	0,510	1,96
151,5	11h15	47,5	62	0,380	2,63
	11h20	50,5	66	0,340	2,94
	11h25	53	69,2	0,308	3,24
	11h30	56	73,3	0,267	3,74
152	11h37,5	59,5	78	0,220	4,54
	11h45	61,5	80,5	0,195	5,12
152	11h50	63	82,5	0,175	5,71
152	11h55	64	83,8	0,162	6,15
152	12h	64,5	84,4	0,156	6,40
152	12h45	67	87,5	0,125	8,00
152,5	16h	69	90	0,100	10

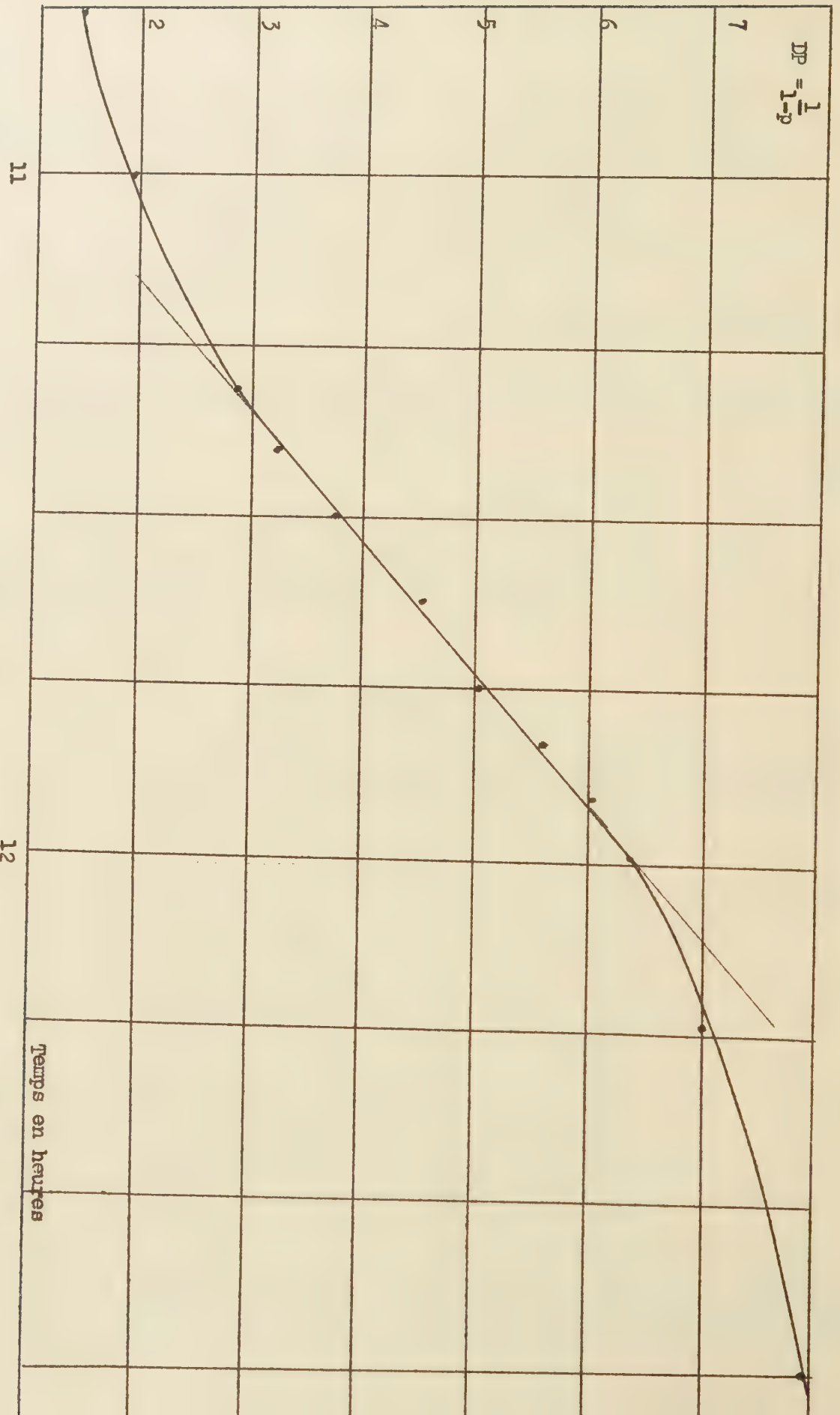


Figure 1 - Polyamidification du (p-aminophényl)-3 propenoïque à 152°.

Sur un graphique (fig, 1), on porte les points représentatifs de la courbe $DP=f(t)$. On remarque que ces points sont sensiblement alignés entre $DP=2,94$ et $DP=6,40$; tenant compte de la relation $Kt=DP-1$, on en déduit la valeur de K à 152°

$$K_{152} = \frac{6,40-2,94}{40 \times 60} = \frac{3,46}{12} 10^{-2} = 0,00145 \text{ sec}^{-1}$$

$$K_{152} = 14,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Trois autres essais ont livré des résultats analogues, c'est-à-dire que la réaction se déroule suivant une loi de vitesse du deuxième ordre, dans un intervalle restreint de DP

TABLEAU N° 6

Température	Constante de vitesse	Intervalle de DP
159°	$19 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$	2,66 à 4,95
162°	23,5 "	3,09 5,90
173°	40,5 "	3,19 6,85

Par contre un essai effectué à 145° a livré une courbe d'allure tout à fait différente, sur laquelle on ne peut pratiquement pas isoler un domaine de DP où la polyamidification s'accomplirait suivant une réaction du deuxième ordre. Cette courbe étant tout à fait singulière, on expose le détail des opérations ayant servi à l'établir (tableau N°7)

Prise d'essai : 1,3555 g

Perte théorique 148mg soit une longueur de 77,5mm sur l'enregistrement photographique

TABLEAU N°7

Température	heure	ordonnée	100p	1-p	DP
145°	11h	21	27,1	0,729	1,37
-	11h15	33	42,5	0,525	1,74
-	11h31	41	52,8	0,472	2,12
-	11h45	47	60,6	0,394	2,54
-	12h	51,5	66,5	0,335	2,98
-	12h15	55	71	0,290	3,44
-	12h30	58,5	75,5	0,245	4,08
-	12h37,5	60	77,3	0,227	4,40
-	12h45	61,5	79,5	0,205	4,87
-	12h52,5	62,5	80,6	0,194	5,15
-	13h	63,5	82	0,180	5,55
-	13h15	64,5	83,5	0,165	6,05
-	13h30	65,5	84,5	0,155	6,45
-	13h45	66	85	0,150	6,66
-	14h15	66,5	85,8	0,142	7,04
-	16h	67	86,4	0,136	7,35

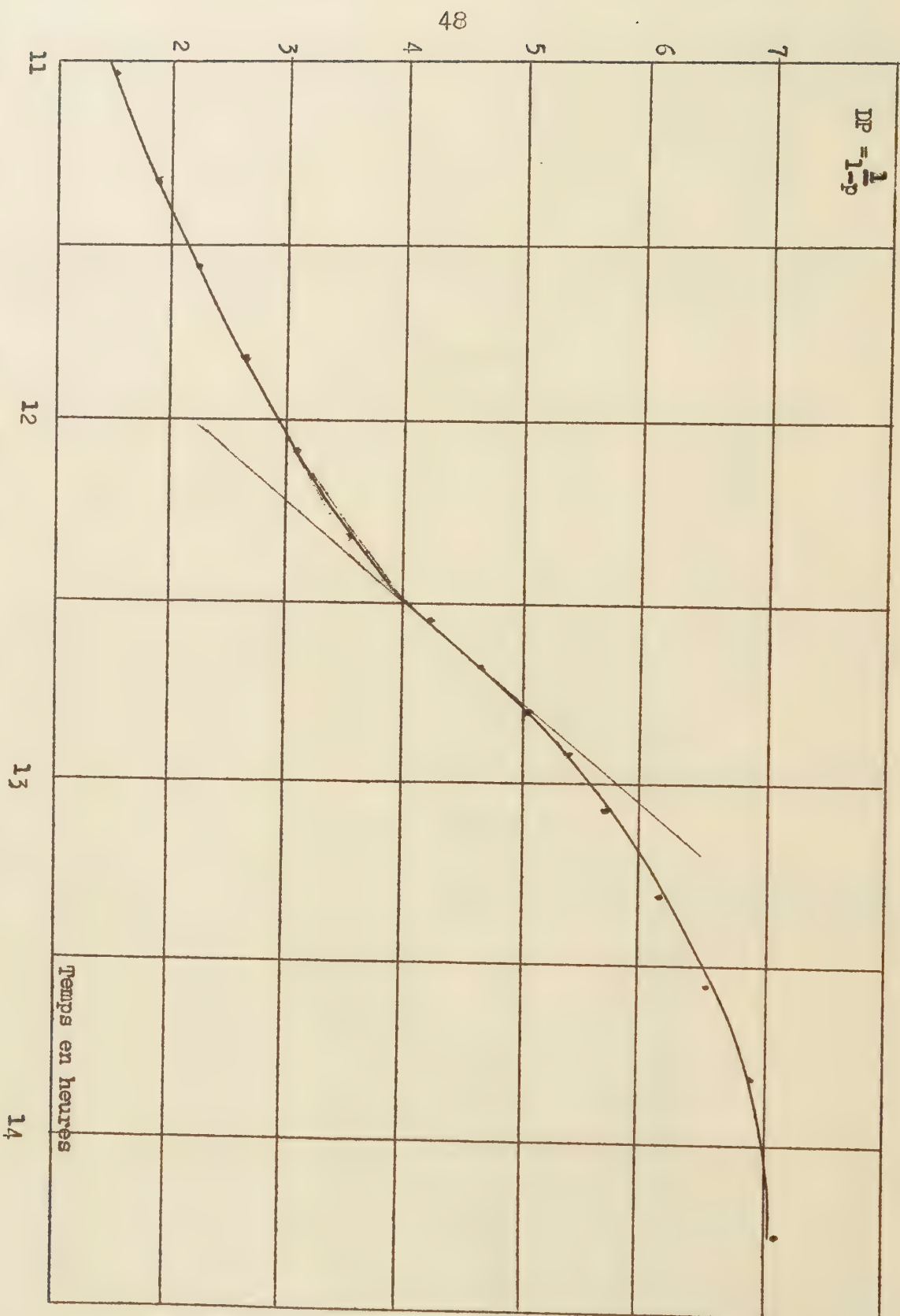


Figure 2 - Polyamidification du (p-aminophényl)-3 propanoïque à 145°.

La courbe (figure 2) ne comporte pas de partie rectiligne; elle se compose de deux arcs de courbure opposée se raccordant vers $DP=4,5$. La pente de la tangente d'inflexion passant sensiblement par les points $DP = 4,40$ et $4,87$ donne pour K une valeur de $10,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, qui est sensiblement en accord avec les valeurs de K trouvées à d'autres températures.

(P-AMINOPHENYL)-4 BUTANOÏQUE

On a vu que ce corps, recristallisé dans l'alcool méthylique ou éthylique, fondait à 131° en décrépitant. En étudiant la perte de poids à la thermobalance, on trouve sur le début de la courbe d'enregistrement deux paliers. Le premier correspond aux températures inférieures à 131° , le deuxième est situé dans la zone des températures légèrement supérieures à 131° ; ce dernier palier est séparé du précédent par une plus ou moins brusque discontinuité et correspond à la masse d'acide aminé fondue restant dans le creuset après expulsion d'une faible quantité relative de monomère (0,6 à 0,8%) :

TABLEAU N°8

Température	Poids initial	Perte absolue	Perte relative
$154^\circ,5$	1,3217g	0,0105g	0,79 %
163°	1,3268	0,0082	0,62 %
171°	1,1713	0,0094	0,81 %
180°	1,2210	0,0095	0,78 %

On doit donc déduire cette perte du poids initial pour avoir le poids exact d'acide aminé entrant en jeu dans la réaction, et mesurer les pertes de poids à partir du deuxième palier (ce deuxième palier prouve que la polyamidification ne se produit pas de façon appréciable à la température de fusion).

Les courbes $DP = f(t)$, pour une température T donnée, ressemblent beaucoup à celles obtenues avec le (p-aminophényl)-3 propanoïque. Le tableau N°9 indique les constantes de vitesse mesurées à chaque température ainsi que l'intervalle de DP dans lequel la réaction est cinétiquement du deuxième ordre.

TABLEAU N°9

Température	Constante de vitesse	intervalle de DP.
$154^\circ,5$	$6 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$	1,62 à 6,90
163°	10	2,44 à 6,05
171°	15,5	2,20 à 7,70
180°	22	2,41 à 9,10

On remarque ici que la limite supérieure de DP est plus élevée que dans le cas de l'acide précédent.

(P-AMINOPHENYL)-5 PENTANOÏQUE

Les expériences se déroulent comme dans le cas du (p-aminophényl)-3 propanoïque; les courbes $DP=f(t)$ ont toujours le même aspect, à savoir un arc de courbe à concavité tournée vers le haut, une portion de droite, puis la courbe tourne sa concavité vers le bas, la vitesse de réaction semblant décroître de manière continue. Les résultats sont consignés sur le tableau N°10.

TABLEAU N° 10

Température	Constante de vitesse	Intervalle de DP
154°	$7,7 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$	2,04 à 7,15
163°	11,5	2,44 8,35
174°	23,2	3 10
183°	31	3,41 11,75

En résumé, pour les aminoacides de formule $H_2N.C_6H_4.(CH_2)_n.CO_2H$ où $n = 2,3,4$,

il semble que ces corps se polyamidifient suivant une réaction du deuxième ordre et dans un intervalle de DP d'autant plus grand que la température est plus élevée et que n est plus grand.

(P-AMINOPHENYL)-4 PENTANOÏQUE

On obtient pour les constantes de vitesse les valeurs suivantes:

TABLEAU N° II

Température	Constante de vitesse	Intervalle de DP
163°,5	$5,2 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$	1,32 à 3,87
175°,5	9	1,52 4,78
186°	13	1,87 5,80
197°	21	2,31 10,5
202°	24,5	1,95 15,4

Nous donnons les tableaux N°I2 et I3 des mesures faites à 163°,5 et à 197° ainsi que les courbes correspondantes (fig.3 et 4); on pourra constater que l'aspect de ces courbes $DP=f(t)$ dépend de la température,

Essai à 163°,5

Prise d'essai 1,5095 g

Perte théorique 141mg (soit 74mm sur l'enregistrement)

TABLEAU N° I2

Température	heure	ordonnée	100p.	1-p	DP
163	10h10	18	24,3	0,757	1,32
163°	10h20	30	40,5	0,595	1,68
163°,5	10h30	37,5	50,5	0,495	2,02
163°	10h40	43	58	0,420	2,38
163°,5	10h50	47	63,4	0,366	2,73
-	11h	49,5	66,8	0,332	3,01
-	11h15	52,5	70,9	0,291	3,43
-	11h30	55	74,2	0,258	3,87
-	11h45	56	75,6	0,244	4,10
-	12h	57	77	0,230	4,35
-	13h	60,5	81,7	0,183	5,45
-	14h	63	85	0,150	6,67
-	15h	64	86,5	0,135	7,40
-	16h	65	87,8	0,122	8,20

Essai à 197°

Prise d'essai 1,5315g

Perte théorique 143mg (soit 75mm sur l'enregistrement)

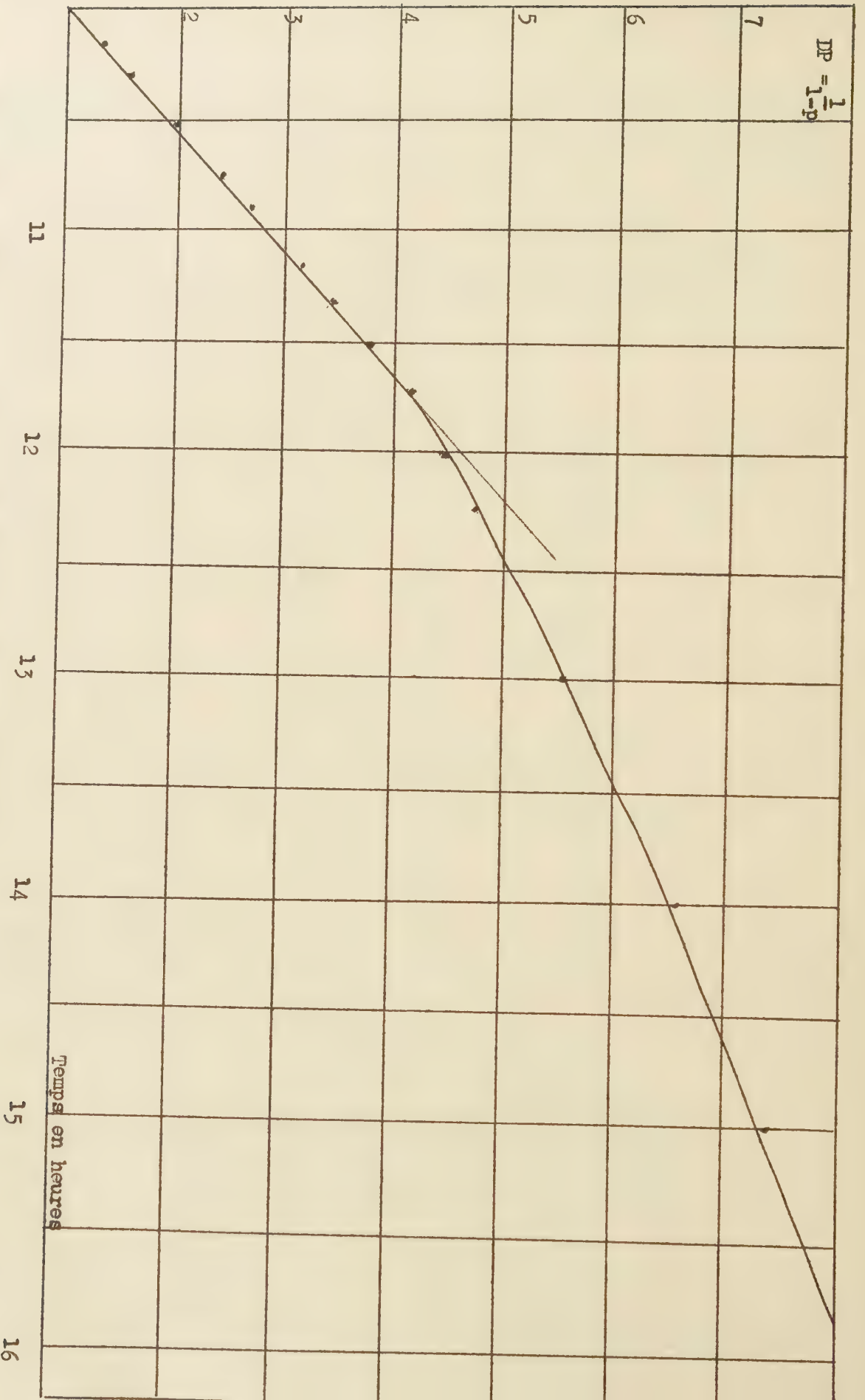


Figure 3 - Polyméridification du (p-aminophényl)-4 pentanolique à 163,5°.

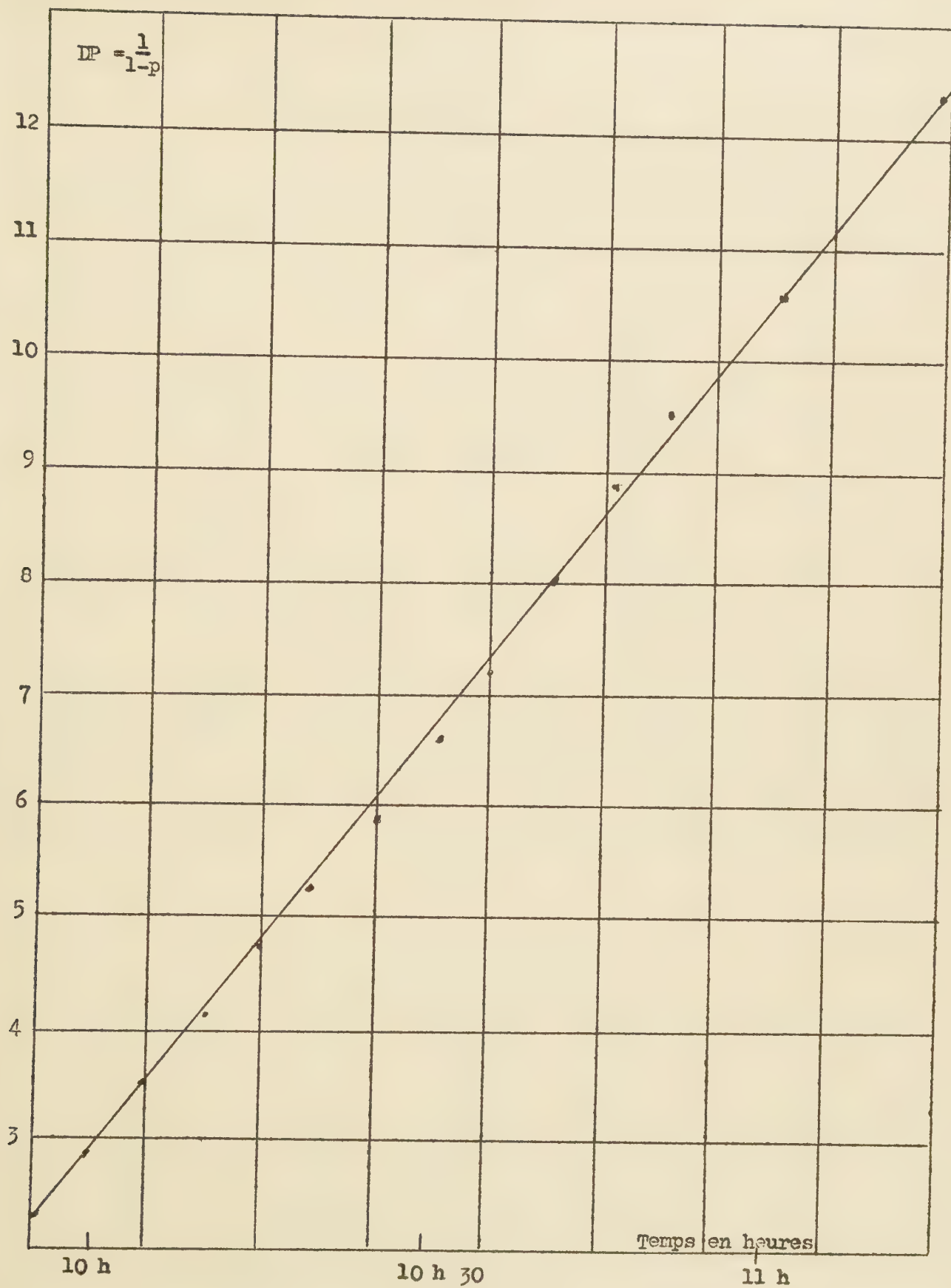


Figure 4 - Polyamidification du (p-aminophényl)-4 pentanoïque à 197°.

TABLEAU N° 13

Température	heure	ordonnée	100p	1-p	DP
196°5	9h55	42,5	56,8	0,433	2,31
197°	10h	49,5	66	0,340	2,94
	10h05	53,5	71,4	0,286	3,49
197°	10h10	56,5	75,3	0,247	4,05
	10h15	59	78,7	0,213	4,70
197°	10h20	60,5	80,7	0,195	5,18
	10h25	62	82,8	0,172	5,80
197°	10h30	63,5	84,7	0,153	6,54
	10h35	64,5	86	0,140	7,15
197°	10h40	65,5	87,5	0,125	8,00
	10h45	66,5	88,7	0,113	8,85
197°	10h50	67	89,5	0,105	9,50
"	11h	68	90,5	0,095	10,50
"	11h15	69	92	0,080	12,50
"	11h30	69,8	93	0,070	14,10

CHAPITRE VI

.....

RELATION ENTRE LES CONSTANTES DE VITESSE

ENERGIE D'ACTIVATION

D'après la loi d'Arrhénius, la constante de vitesse d'une réaction est reliée à la température absolue par la relation

$$(1) \quad \text{Log}_n K = \text{Log}_n A - \frac{E}{RT} \quad \text{ou encore} \quad K = A \exp \left(- \frac{E}{RT} \right)$$

L'application de cette relation permettra de vérifier si les constantes de vitesse trouvées ont été mesurées de façon satisfaisante, et de calculer la valeur E de l'énergie d'activation (Dans la formule (1) R représente la constante des gaz parfaits). On porte sur un graphique $\frac{1}{T}$ et $\log_{10} K$ et l'on voit que les points correspondants à un même aminoacide s'alignent sensiblement (figure 5). On choisit la pente de la droite passant par les deux points les plus éloignés.

(P-AMINOPHENYL)-3 PROPANOÏQUE (droite I)

Température centigrade	T	$10^5 \frac{1}{T}$	$10^4 K$	$4 + \log_{10} K$
145°	418	239,2	10,5	1,02
152°	425	235,3	14,5	1,16
159°	432	231,5	19	1,28
162°	435	230	23,5	1,37
173°	446	224,2	40,5	1,61

Le point correspondant à 145° n'est pas très sûr, car il a été établi par la mesure de la pente d'une tangente d'inflexion.

Le calcul de E est donc effectué à partir des points correspondant à 152° et à 173°.

$$E = 2 \times 2,3 \times \frac{1,61-1,16}{11,1} 10^5 = 18,7 \text{ kcal/mole}$$

(P-AMINOPHENYL)-4 BUTANOÏQUE (droite II)

Température centigrade	T	$10^5 \frac{1}{T}$	$10^4 K$	$4+\log_{10} K$
154°,5	427,5	234	6	0,78
163°	436	229,4	10	1,00
171°	444	225	15,5	1,19
180°	453	220,8	22	1,34

On trouve E = 19,6 Kcal/mole.

(P-AMINOPHENYL)-5 PENTANOÏQUE (droite III)

154°	427	234,2	7,7	0,89
163°	436	229,4	11,5	1,06
174°	447	223,7	23,2	1,37
183°	456	219,3	31	1,49

d'où E = 18,5 Kcal/mole.

(P-AMINOPHENYL)-4 PENTANOÏQUE (droite IV)

163°,5	436,5	229,1	5,2	0,72
175°,5	448,5	223	9	0,95
186°	459	217,9	13	1,12
197°	470	212,8	21	1,32
202°	475	210,5	24,5	1,39

d'où E = 16,5 Kcal/mole.

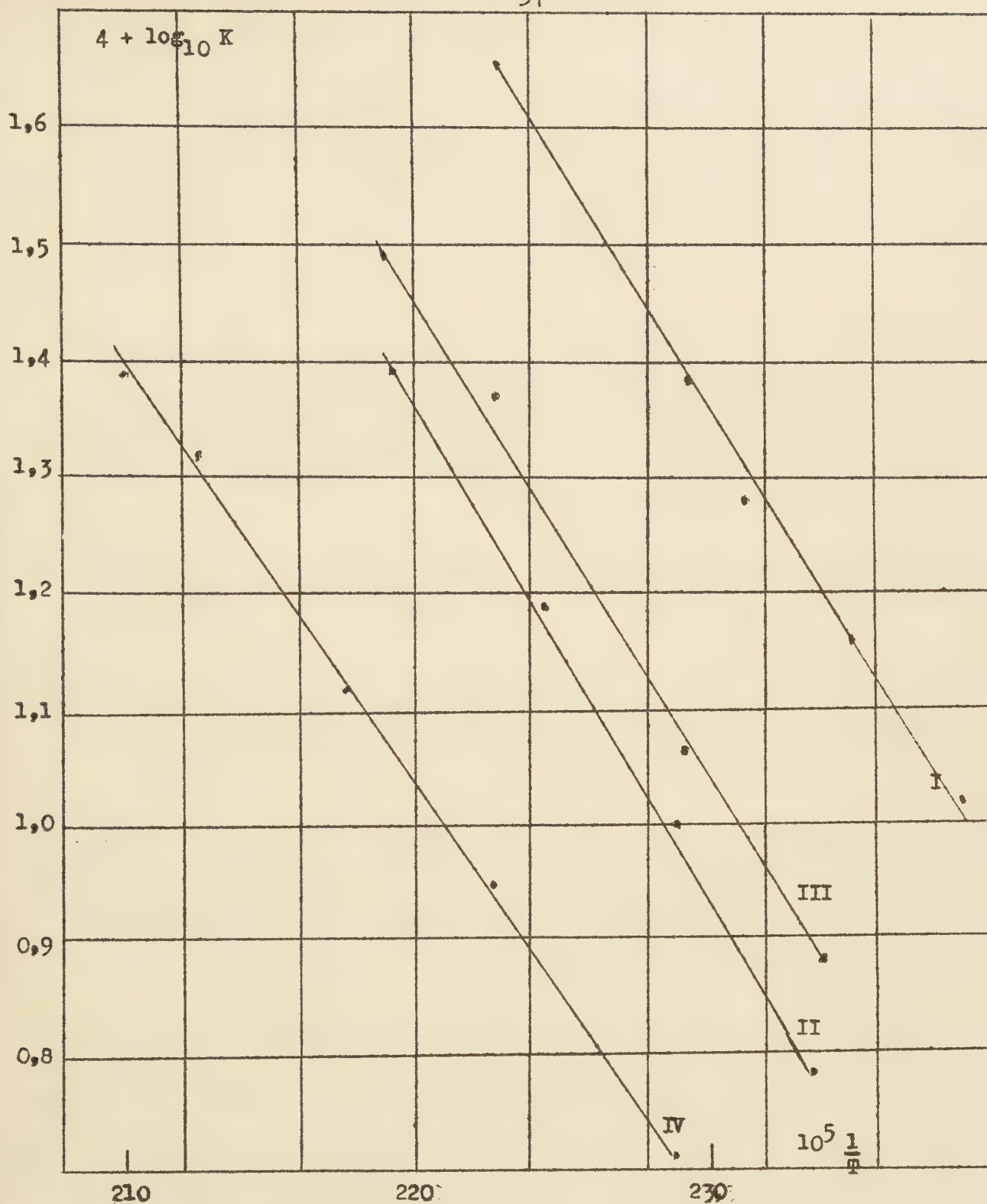


Figure 5 - Variation de la constante de vitesse en fonction de la température.

- I (p-aminophényl)-3 propanoïque
- II (p-aminophényl)-4 butanoïque
- III (p-aminophényl)-5 pentanoïque
- IV (p-aminophényl)-4 pentanoïque.

CONCLUSIONS GENERALES

.....

- 1) On a étudié la mononitration des acides aromatiques $C_6H_5R.CO_2H$ systématiquement par NO_3H de densité comprise entre 1,40 et 1,42. La température de réaction optimum dépend de la solubilité de l'acide aromatique dans l'acide nitrique. On évite par ce procédé l'emploi des basses températures. Avec les acides étudiés un seul échec a été enregistré, celui de la nitration de l'acide p-biphénylacétique.

Dans la plupart des cas on a pu séparer le dérivé paranitré par le même procédé de purification (trituration avec du benzène froid, suivie de recristallisation dans l'alcool méthylique).

- 2) Tous les acides paranitrés obtenus ont été réduits par le sulfure d'ammonium. Les meilleurs rendements sont observés quand le sel d'ammonium de l'acide nitré est aisément soluble dans l'eau et quand l'acide aminé correspondant y est très peu soluble.
- 3) Les polyamides dérivés des acides aminés du type $H_2N.C_6H_4.R.CO_2H$ et à courte chaîne latérale (au maximum cinq atomes de carbone) ne semblent pas en général susceptibles d'applications industrielles; leur point de fusion est trop élevé, il est en outre situé au dessus de leur température de décomposition, leurs solvants sont en nombre fort restreint.

Si on compare les points de fusion des polyamides dérivés de l'amino-6 caproïque (Nylon 6) et du (p-aminophényl)-5 pentanoïque, soit $205-210^\circ$ pour le premier et 335° pour le second, on constate que la substitution d'un noyau aromatique à un chaînon $-CH_2-$ dans la chaîne de l'acide relève de 125° environ son point de fusion. Par contre, le polyamide du (p-aminophényl)-4 pentanoïque $H_2N.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$, isomère de l'acide précédent, présente un point de fusion de 200° environ, ce qui montre l'influence de la ramification.

Ce dernier polyamide soluble dans les solvants usuels (des polyamides) pourrait trouver des utilisations pratiques.

- 4) L'emploi de la thermobalance apporte dans certains cas favorables une grosse simplification à la mesure des constantes de vitesse de réaction; cette méthode réalise des économies de temps et de produit. L'étude cinétique a permis d'établir que la réaction de polyamidification n'est du deuxième ordre pour un polymère donné que dans un certain intervalle de degré moyen de polymérisation, intervalle dont l'étendue croît avec la température.
- 5) Les acides aminés $H_2N.C_6H_4.(CH_2)_n.CO_2H$ donnent des polymères pour toutes les valeurs de n . Le cas particulier $n=0$ n'a pu être résolu directement, car l'acide p-aminobenzoïque se décarboxyle par chauffage; la polycondensation du p-aminobenzoate de méthyle montre qu'il y a formation d'un polyamide et non d'un lactame.
- 6) Au cours de ce travail, quelques nouveaux composés ont été préparés :

Acides nitrés

(P-nitrophényl)-4 pentanoïque	F= 124°
Méthyl-2 (p-nitrophényl)-4 butanoïque	F= 51-52°
" ,amide	F= 125-126°
Méthyl-2 (p-nitrophényl)-3 butanoïque	F= 191°
Acide p-(p-nitrobenzyl)benzoïque	F= 225°

Acide aminés

(P-aminophényl)-4 pentanoïque	F= 129°
Méthyl-2 (p-aminophényl)-4 butanoïque	F= 113°
Méthyl-2 (p-aminophényl)-3 butanoïque	F= 97-98°
Acide p-(p-aminobenzyl) benzoïque	F= 228°
Méthyl-2 (p-aminophényl)-3 propanoïque	F= 129-130°

Dérivé cristallisé

p-acétyl diphénylméthane, semicarbazone	F= 213-214°
---	-------------

BIBLIOGRAPHIE

.....

1. HOUBEN et PFAU Ber., 1916, 49, 2296
- 2 HARRIES et MÜLLER Ber., 1902, 35, 970
- 3 BOGGERT et DAVIDSON J. Am. Chem. Soc., 1932, 54, 337
- 4 CONRAD et BISHOFF Ann., 1880, 204 , 177
- 5 LINDENBAUM Ber., 1917, 50, 1270
- 6 NEWLAND et DALY J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 1842
- 7 LIPKIN et STEWART J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 3295
- 8 JOHNSON et KON J. Chem. Soc., 1926, 2752
- 9 SCHROETER Ber., 1907, 40, 1593
- 10 Synth. Org., vol. II, 34
- 11 Synth. Org., vol. II, 89
- 12 HUANG et MINLON J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 2487
- 13 BUPE et STEIGER Ber., 1914, 47 , 63
- 14 VON BRAUN Ann., 1927, 451, 47
- 15 KLOETZEL J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1708
- 16 PLATTNER, FURST et JIRASECK, Helv. Chim. Acta, 1947, 30, 1327
- 17 BLUM et BERGMANN J. Chem. Soc., 1938, 725
- 18 MAC COUBREY et MATHEESON J. Chem. Soc., 1949, 699
- 19 BURTON et SHOPPEE J. Chem. Soc. 1935, 1160
- 20 HOFFMANN J. Am. Chem. Soc., 1929, 51, 2542
- 21 CHAMBARD Thèse Ing-Doct., LYON 74, (1953)
- 22 COLONGE et PICHAT Bull. Soc. Chim., 1949, 16, 177
- 23 CORSE et ROHRMANN J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 370
- 24 COLONGE et GRIMAUD Bull. Soc. Chim., 1951, 18, 440
- 25 PLATI, STRAIN et WARREN J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 2487
- 26 SAH et BRULL Ber., 1940, 73 , 1430
- 27 ALEXANDER et MUDRAK J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 3195
- 28 VON BRAUN et KIRSCHBAUM Ber., 1914, 47 , 263
- 29 SCHROETER et LICHTENSTADT Ber., 1918, 51 , 1599

- 30 BRUNNER et GRAFT Monatshefte, 1934, 64 , 78
- 31 ADKINS et DAVID J.Am.Chem.Soc.,1949, 71 , 2957
- 32 FERRIS et TURNER J.Chem.Soc.,1920,1148
- 33 KINDLER Ann., 1927, 452, 103
- 34 GULL et TURNER J.Chem.Soc.,1929, 498
- 35 JOHNSON et OFFENHAUER J.Am.Chem.Soc.,1945, 67, 1047
- 36 FIESER J.Am.Chem.Soc.,1948, 79, 3190
- 37 DRAKE et BRONITSKY J.Am.Chem.Soc.,1930, 52, 3715
- 38 D.H.HEY J.Chem.Soc. 1931, 2476
- 39 BLICKE et NATHANIEL J.Am.Chem.Soc.,1943,65, 1725
- 40 SCHWENK et PAPA J.Org.Chem.,1946, 11, 798
- 41 Brevet allemand ,658,114 du 23.3.1938
- 42 BRAUN et IRMISCH Ber.,1933, 66, 1471
- 43 KUBISZECK et NEUGEBAUER, Monatshefte , 1950, 81, 917
- 44 C.K.INGOLD et C.S.K.PATEL J.Indian Chem.Soc.,1930, 7, 95-110
- 45 DUVAL Bull.Soc.Chim.,1910, 7 , 789
- 46 WERTHEIM J.Am.Chem.Soc.,1933, 55, 2540
- 47 Org.Synth. 1922, 2 , 59
- 48 VON KONECK et PACSU Ber., 1918, 51 , 858
- 49 DIPPY et PAGE J.Chem.Soc., 1938, 362
- 50 GABRIEL et STEUDMANN Ber., 1882, 15, 843
- 51 EDELEANU J.Chem.Soc., 1888, 53, 558
- 52 ROMEO Gazetta.,1905, 35, I, 120
- 53 VAN DER SCHEER J.Am.Chem.Soc.,1934,56 , 744
- 54 FIESER et collab. J.Am.Chem.Soc.,1948, 70, 3202
- 55 FREEDMANN et DOAK J.Am.Chem.Soc.,1949, 71, 779
- 56 EIJKMANN Chem.Z.blatt., 1908,II, 1100
- 57 GRIEVE et HEY J.Chem.Soc., 1932, 1888
- 58 GRIEVE et HEY J.Chem.Soc., 1933, 971
- 59 Brevet anglais, 390.556 du 3.II.1931
- 60 BERLINER et BLOMMERS J.Am.Chem.Soc.,1951, 73, 2482
- 61 LIMPRICHT Ann., 1895, 286, 330
- 62 BUCHANAN et GLASER Z.für Chemie, 1869, 195

- 63 Org.Synth.,1923, 3, 11
64 BLOW et SILVERMANN J.Am.Chem.Soc.,1944, 66, 1442
65 LEWIS et ARCHER J.Am.Chem.Soc. 1949, 71, 3753
66 Brevet Français 735.846 du 22.4.1932
67 RIEGEL et BUCHWALD J.Am.Chem.Soc., 1929, 51, 491
68 FLORY J.Am.Chem.Soc., 1936, 58, 1877
69 FLORY " 1937, 59, 466
70 FLORY " 1940, 62, 2261
71 COLONGE et GUYOT C.R.,1951, 233 , 1606

TABLE DES MATIERES
.....

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	I
<u>CHAPITRE PREMIER</u> : PREPARATION DES ACIDES $C_6H_5.R.CO_2H$	
I. Méthyl-2 phényl-3 propanoïque	3
II. Phényl-3 butanoïque	5
III. Phényl-4 butanoïque	6
IV. Méthyl-2 phényl-3 butanoïque	7
V. Méthyl-3 phényl-3 butanoïque	9
VI. Phényl-4 pentanoïque	10
VII. Phényl-5 pentanoïque	10
VIII. Méthyl-2 phényl-4 butanoïque	12
IX. Acide p-phénylbenzoïque	13
X. Acide p-biphénylylacétique	15
XI. Acide p-benzylbenzoïque	16
<u>CHAPITRE II</u> : NITRATION DES ACIDES $C_6H_5.R.CO_2H$	
Mode opératoire général	19
I. (P-nitrophényl)-2 éthanoïque	20
II. (P-nitrophényl)-3 propanoïque	20
III. Méthyl-2 (p-nitrophényl)-3 propanoïque	21
IV. (P-nitrophényl)-3 butanoïque	21
V. (P-nitrophényl)-4 butanoïque	22
VI. Méthyl-2 (p-nitrophényl)-3 butanoïque	22
VII. Méthyl-3 (p-nitrophényl)-3 butanoïque	23
VIII. (P-nitrophényl)-4 pentanoïque	24
IX. (P-nitrophényl)-5 pentanoïque	24
X. Méthyl-2 (p-nitrophényl)-4 butanoïque	25
XI. Acide p-(p-nitrophényl)benzoïque	26
XII. Essais de nitration de l'acide p-biphénylylacétique	27
XIII. Acide p-(p-nitrobenzyl) benzoïque	28
<u>CHAPITRE III</u> : REDUCTION DES ACIDES NITRES OBTENUS	
Mode opératoire général	29
I. (P-aminophényl)-3 propanoïque	30
II. Méthyl-2 (p-aminophényl)-3 propanoïque	31
III. (P-aminophényl)-3 butanoïque	31
IV. (P-aminophényl)-4 butanoïque	32

V.	Méthyl-2 (p-aminophényl)-3 butanoïque	32
VI.	Méthyl-3 (p-aminophényl)-3 butanoïque	33
VII.	(P-aminophényl)-4 pentanoïque	33
VIII.	(P-aminophényl)-5 pentanoïque	34
IX.	Méthyl-2 (p-aminophényl)-4 butanoïque	34
X.	Acide p-(p-aminophényl)benzoïque	35
XI.	Acide p-(p-aminobenzyl)benzoïque	36

CHAPITRE IV : ETUDE QUALITATIVE DE LA POLYAMIDIFICATION DES
AMINO-ACIDES AROMATIQUES .

Acide p-aminobenzoïque	37
Acide p-aminophénylacétique	37
Acide p-(p-aminophényl)benzoïque	38
Acide p-(p-aminobenzyl)benzoïque	38
Etude des propriétés immédiates des polymères obtenus.....	39
Aspect	40
Températures de ramollissement et de fusion	40
Solubilités	41

CHAPITRE V : ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE POLYAMIDIFICATION

Etablissement de la courbe $DP = f(t)$	43
(P-aminophényl)-3 propanoïque	45
(P-aminophényl)-4 butanoïque	49
(P-aminophényl)-5 pentanoïque	50
(P-aminophényl)-4 pentanoïque	50

CHAPITRE VI : RELATION ENTRE LES CONSTANTES DE VITESSE.
ENERGIE D'ACTIVATION

55

CONCLUSIONS GENERALES

58

BIBLIOGRAPHIE

60

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

CINETIQUE DES REACTIONS
DE POLYCONDENSATION LINEAIRE

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. M.PRETTRE

J.COLONGE

C.MENTZER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R.DOUIIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le II Juin 1954

Le Recteur,

A.ALLIX

===== : =====

